ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



46. BAND — HEFT 1 — APRIL 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

ysik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 13, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Die Schmelzkurven der Gase A, Kr, X, CH_4, CH_3D, CD_4, C_2H_4, C_2H_6, COS und PH_3 bis 200 Atm. Druck[1]). Der Volumensprung beim Schmelzen.

Von

K. Clusius und **K. Weigand.**

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 40.)

Von den obengenannten Gasen werden die Anfangsneigungen der Schmelzkurven exakt gemessen. Das benutzte Verfahren besteht darin, die Erstarrungstemperaturen der flüssigen Gase unter Druck mit einem Dampfdruckthermometer beim Abkühlen aufzusuchen. Die notwendige Temperatursenkung wird dabei durch schrittweise Verdampfung der Thermometerflüssigkeit erzielt. Sämtliche benutzten Gase werden in einer Rektifikationssäule sorgfältig rein dargestellt. Aus der Tripelpunktstemperatur, der Anfangsneigung der Schmelzkurve und der anderweitig bekannten Schmelzwärme läßt sich die Volumendifferenz zwischen fester und flüssiger Phase genau berechnen. Soweit gute Messungen für die Dichte der flüssigen Phase vorliegen, können dann auch die Dichten der kristallisierten Gase am Schmelzpunkt angegeben werden. Folgende neue Ergebnisse wurden erhalten, wobei die Daten für die Wasserstoffisotope zum Vergleich angefügt sind:

Gas	T_e°	$\frac{dp}{dT}$ Atm./Grad	Δv cm³	$v_{\text{flüssig}}$ cm³	v_{fest} cm³	$\frac{v_{\text{flüssig}}}{v_{\text{fest}}}$
A	83·78	39·2	3·53	28·14	24·61	1·144
Kr	115·95	31·1	4·48	34·13	29·65	1·151
X	161·36	25·1	5·59	42·68	37·09	1·151
CH_4	90·67	37·9	2·69	33·63	30·94	1·087
CH_3D	90·42	38·4	2·59	32·4	29·8	(1·087)
CD_4	89·78	39·0	2·54	31·7	29·2	(1·087)
C_2H_4	103·97	69·9	4·55	43·63	39·08	1·116
C_2H_6	90·35	61·1	5·11	—	—	—
COS	134·31	71·2	4·88	—	—	—
PH_3	139·41	35·3	2·25	44·08	41·83	1·055
H_2	13·95	29·3	2·83	26·15	23·31	1·122
HD	16·60	34·5	2·66	24·49	21·83	1·122
D_2	18·65	39·2	2·66	23·14	20·48	1·130

Die wichtigste Feststellung besteht darin, daß innerhalb bestimmter Gruppen, z. B. der Edelgase oder der Wasserstoffisotope, beim Schmelzen prozentual die gleiche Volumenänderung stattfindet. Unter der Voraussetzung, daß die für CH_4

[1]) D 19.

gefundene Volumenänderung bei CH_3D und CD_4 prozentual dieselbe ist, lassen sich die Molvolumina der deuterierten Gase am Schmelzpunkt näherungsweise angeben. Es wird ein Modell für die Flüssigkeit entwickelt, das für die Edelgase einen Volumenquotienten $v_{\text{flüssig}}/v_{\text{fest}} = 1{\cdot}140$ liefert, was in ausreichender Übereinstimmung mit der Beobachtung steht. Ferner wird darauf hingewiesen, daß der Volumenquotient durch sterische Effekte und Assoziation verkleinert, durch das Auftauen neuer Freiheitsgrade beim Schmelzen aber auch vergrößert werden kann. Parallel mit der Größe des prozentualen Volumensprungs ändert sich die Schmelzentropie.

A. Einleitung.

1. Die Schmelzkurven der Gase sind meistens untersucht worden, um die Frage nach der Existenz eines kritischen Punktes auf der Schmelzkurve zu beantworten. Alle dahin zielenden Versuche haben, wie bekannt ist, ein negatives Ergebnis gehabt; ein kritischer Punkt wurde niemals beobachtet und seine Existenz ist aus mehr als einem Grunde unwahrscheinlich. Mit dem erwähnten Problem haben sich besonders SIMON und BRIDGMAN beschäftigt und die Schmelzkurven der Gase He, H_2, Ne, N_2 und A bis zu Drucken von 5000, teilweise sogar bis zu 6000 Atm. verfolgt.

Die vorliegende Arbeit hat ein ganz anderes Ziel und die Aufnahme der Schmelzkurven ist nur Mittel zum Zweck. Es kommt uns gar nicht auf die Erreichung hoher Schmelzdrucke an, sondern auf eine möglichst genaue Bestimmung der Anfangsneigung der Schmelzkurve, wofür Drucke von 100 bis 200 Atm. ausreichen. Aus der Anfangsneigung und der Schmelzentropie, die anderweitig bekannt ist, läßt sich dann nach einem bekannten thermodynamischen Satz der Volumensprung am Schmelzpunkt für den Übergang des festen in den flüssigen Zustand exakt berechnen. Da das Molvolumen der Flüssigkeit mit großer Genauigkeit ermittelt werden kann, ist auf diese Weise auch das des Festkörpers bestimmt.

Das eben geschilderte indirekte Verfahren scheint auf den ersten Blick recht umständlich zu sein, und man wird den Einwand machen, daß sich ja das Molvolumen des Festkörpers unmittelbarer messen läßt. Das ist richtig; aber eine genaue Bestimmung des Molvolumens eines festen Gases an seinem Schmelzpunkt stößt doch auf mehr Schwierigkeiten, als man bei flüchtiger Betrachtung zunächst erwartet. So liefern röntgenoptische Verfahren nur Werte für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes und die Extrapolation auf die Schmelztemperatur ist unsicher, da der Ausdehnungskoeffizient der festen Gase nur mangelhaft bekannt ist. Aus demselben Grunde

führt auch ein pyknometrisches Verfahren kaum zum Ziel; es sei denn, daß die Messung bei verschiedenen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes ausgeführt wird, damit die Extrapolation mit einiger Sicherheit erfolgen kann. Der praktischen Ausführung dieser Absicht werden sich allerdings zahlreiche Hindernisse in den Weg stellen. Am schwierigsten ist die Auffindung einer geeigneten Füllflüssigkeit, in der das kondensierte Gas unlöslich sein muß; eine solche Flüssigkeit — die bei tiefsiedenden Substanzen meist wieder ein verflüssigtes Gas wäre — wird es in manchen Fällen überhaupt nicht geben. Aber selbst wenn diese Schwierigkeit zu meistern ist, bleibt immer noch die Möglichkeit der Bildung von Hohlräumen während des Erstarrens, wodurch das Molvolumen zu groß ausfällt. Daher zeigen ältere pyknometrische Untersuchungen systematische Abweichungen dieser Art vom tatsächlichen Wert. Bei der indirekten Bestimmung der Volumendifferenz fallen alle diese Fehlermöglichkeiten weg und der ermittelte Wert gilt unmittelbar für den Schmelzpunkt.

2. Die genaue Kenntnis des Volumensprunges ist für die Theorie des Schmelzvorganges von großer Bedeutung. Es sieht ja so aus, als ob das alte und meist nur mit wenig Erfolg angegangene Problem des Schmelzens durch die Bemühungen verschiedener Autoren jetzt seiner endgültigen theoretischen Deutung entgegengeht. Bei der Schwierigkeit dieser Aufgabe müssen sich die bisher angestellten Rechnungen auf den Schmelzvorgang der homöopolaren Elemente und Verbindungen beschränken, die im kubischen System kristallisieren. Merkwürdigerweise ist aber gerade für die vorzüglichsten Vertreter dieser Klasse, für die Edelgase, das Versuchsmaterial bislang noch sehr spärlich gewesen.

Diese Lücke haben wir daher in erster Linie geschlossen, wobei wir dank der Freigebigkeit der Firma Linde in Höllriegelskreuth bei München außer Argon auch die seltenen Gase Krypton und Xenon in die Untersuchung einbeziehen konnten. In der Tat haben wir gerade durch die Untersuchung der Edelgase neue Regelmäßigkeiten für den Schmelzvorgang aufdecken können. Weitere Aufklärung durften wir von dem Studium isotoper Gase erhoffen und wählten dazu die Methane CH_4, CH_3D und CD_4. Schließlich wurde das Material noch durch die Untersuchung der Gase C_2H_4, C_2H_6, COS und PH_3 vervollständigt, da es uns darauf ankommen mußte, einen Überblick über eine größere Gruppe tiefsiedender Verbindungen zu erhalten.

B. Versuchsanordnung.

1. Die übliche experimentelle Technik zur Ermittelung des Schmelzpunktes unter Druck ist bei tiefen Temperaturen im Prinzip einfach. Kamerlingh Onnes und Keesom, sowie später Simon haben als Schmelzkriterium die Verstopfung einer Kapillare benutzt, die mit der Versuchssubstanz gefüllt war. Wird an das eine Ende der auf eine bestimmte Temperatur gekühlten Kapillare ein Manometer, an das andere die Druckpumpe angeschlossen, so steigt der Druck am Manometer nur solange, wie das Gas im Kapillarrohr sich noch in fluidem Zustand befindet[1]). Sobald aber der zur vorgegebenen Temperatur gehörige Schmelzdruck erreicht ist, wird der Durchfluß infolge der Erstarrung der Versuchssubstanz blockiert und das Steigen des Manometers stockt. Dieses einfache Verfahren ist indessen, wie Bridgman ausgeführt hat, nicht einwandfrei[2]). Infolge der im Kondensat auftretenden Scherungskräfte wird die Schmelztemperatur herabgesetzt, so daß besonders bei hohen Drucken zu niedrige Schmelztemperaturen erhalten werden. Daher weisen die Ergebnisse von Simon einen systematischen Fehler auf, der bei höheren Drucken mehr und mehr hervortritt, sich aber in dem niedrigen Druckbereich, den Keesom untersuchte, noch nicht bemerkbar macht. Bridgman hat zur Vermeidung dieser Unsicherheit die Tammannsche Methode der „Kolbenverschiebung“ für seine Messungen in geeigneter Weise abgeändert; diese ist zwar umständlicher, liefert aber fehlerfreie Werte.

2. Für die vorliegende Arbeit haben wir auf ein Verfahren zurückgegriffen, das der eine von uns schon bei der Ermittelung der Schmelzkurve des Deuteriums mit Vorteil benutzt hat[3]). Zur Druckerzeugung und Temperaturmessung bedienten wir uns wie früher einfachster Hilfsmittel und glauben trotzdem, genaue und von systematischen Fehlern freie Werte erhalten zu haben.

---

[1]) H. K. Onnes und W. van Gulik, H_2, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 184a (1926). W. H. Keesom, *He*, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 184b (1926). W. H. Keesom und I. H. C. Lisman, H_2, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 213e (1931); 221a (1932); *Ne*, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 224b (1933); N_2, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 232b (1934). F. Simon, M. Ruhemann und W. A. M. Edwards, *He*, H_2, *Ne*, N_2, *A*, Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 340; **6** (1930) 62. [2]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. of Arts u. Sci. **70** (1935) 1. Physic. Rev. **46** (1934) 930. [3]) K. Clusius und E. Bartholomé, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 237.

Die ursprünglich zur Bestimmung der Schmelzkurve des Deuteriums entwickelte Anordnung ist dadurch verbessert worden, daß sie jetzt auch bei Gasen benutzt werden kann, für die ein geeignetes Kältebad nicht zur Verfügung steht. Die gleiche Anlage wurde schon bei der Untersuchung der Umwandlung II $\rightleftarrows$ III von H_2S und D_2S unter Druck benutzt[1]).

3. Aus Abb. 1 ist der Aufbau der Metallapparatur ersichtlich. Das Meßgas befindet sich in der kupfernen Druckbombe Cu von 4 cm³ Inhalt; sie hat eine Wandstärke von 2 mm bei einem Außendurchmesser von 13 mm und einer Länge von 68 mm. Ihr Inneres ist mit einem Gerüst von Kupferdrähten versehen, die für einen guten Wärmeausgleich innerhalb des flüssigen bzw. festen Gases sorgen. Das Druckgefäß Cu steht durch eine Stahlkapillare St von 0·3 mm Weite mit dem übrigen Teil der Apparatur in Verbindung. Am unteren Ende ist es von einem dünnwandigen kupfernen Behälter T von 4 cm³ Inhalt exzentrisch ummantelt, der als Kondensationsgefäß des zur Temperaturmessung benutzten Dampfdruckthermometers dient. Die exzentrische Anordnung wurde gewählt, um die 2 mm weite Neusilberkapillare K gut einführen zu können, die T mit dem zugehörigen Manometer verbindet. Die Druckbombe Cu und das Kupfergefäß T befinden sich in einer evakuierbaren Messingbüchse B_1, die oben durch einen zweiten Badraum H von etwa 30 cm³ Inhalt abgeschlossen wird. Dieses Bad wurde durch den Dampfdruck einer geeigneten Füllflüssigkeit bei jeder Messung auf eine 1° bis 2° über dem jeweiligen Schmelzpunkt liegende Temperatur eingestellt[2]). Außerdem treten die Stahl- und die Neusilberkapillare durch dieses Bad, so daß die von außen zugeführte Wärme abgefangen wird. Die Verwendung des Hilfsbades H ist notwendig, weil für die

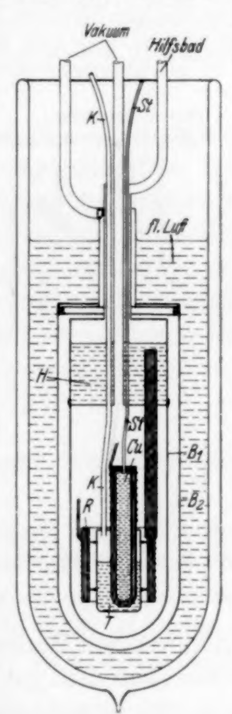


Abb. 1. Metallapparatur zur Festlegung d. Schmelztemperatur verflüssigter Gase unter Druck.

1) K. Clusius und K. Weigand, Z. Elektrochem. **44** (1939) 674.

2) Siehe auch K. Clusius und A. Frank, Z. physik. Chem. (B) **42** (1938) 395.

untersuchten Gase meistens keine geeigneten Temperaturbäder bei normalen Siededrucken zur Verfügung stehen. In den Badraum ragt ein runder 6 mm dicker Kupferstab, der an seinem unteren Ende einen dickwandigen Kupferring R trägt. Er führt nötigenfalls einen raschen Temperaturausgleich zwischen dem Hilfsbad H und der eigentlichen Meßvorrichtung herbei, wozu etwas Wasserstoffgas den thermischen Kontakt vermittelt. Die Druckbombe Cu und der Kupferring R sind zudem mit einer Heizwicklung aus Konstantandraht versehen, um die Anordnung bequem auf höhere Temperaturen zu bringen. Die innere Büchse B_1 mit dem darüber befindlichen Bad H ist von einer zweiten

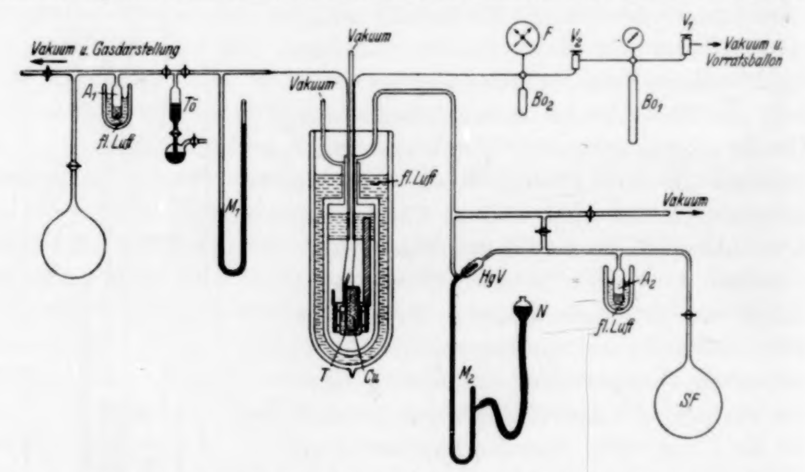


Abb. 2. Überblick über die Versuchsanordnung zur Aufnahme der Schmelzkurve verflüssigter Gase.

evakuierbaren Büchse B_2 umgeben, so daß das innere System nach außen thermisch gut isoliert ist. Der gesamte Metallapparat hing je nach der verwendeten Versuchssubstanz in einem Dewar-Gefäß mit flüssigem Sauerstoff, Stickstoff oder Äthylen.

4. Die Versuchsanordnung ist auf Abb. 2 dargestellt. Das Meßgas wird aus dem Aufbewahrungsgefäß zunächst in den dünnwandigen Stahlzylinder Bo_1 (Inhalt 50 cm³) kondensiert. Nach Schließen des Ventils V_1 wird das Kondensat durch Verdampfen auf Druck gebracht und durch Öffnen des Ventils V_2 durch eine Kupferkapillare von 0·5 mm Durchmesser und anschließend durch die Stahlkapillare St in die Druckbombe Cu gefüllt. Um die flüssige Versuchssubstanz in Cu auf noch höheren Druck zu bringen, wird der in Bo_1 verbliebene

Gasrest mit flüssiger Luft in das Stahlgefäß Bo_2 (Inhalt 10 cm³) kondensiert. Nach Schließen des Ventils V_2 können durch Verdampfen des Kondensats in Bo_2, Drucke bis zu 200 Atm. erzeugt und am Manometer F abgelesen werden. Die Drucke sind natürlich nach oben begrenzt, wenn nicht genug Gas zur Verfügung steht, oder wenn die kritische Temperatur oberhalb der Zimmertemperatur liegt.

Der Druck des Tensionsthermometers wird an dem Hg-Manometer M_1 abgelesen; an dieses schließen sich eine Töpler-Pumpe $Tö$, eine Ausfriertasche A_1 und der Vorratsballon für das Thermometergas an. Im Bad T waren etwa 2 cm³ flüssiges Thermometergas einkondensiert.

Das Hilfsbad H steht über ein dünnwandiges Neusilberrohr von 4 mm Durchmesser mit einem Hg-Manometer M_2 und einem Hg-Ventil HgV in Verbindung. Der richtige Druck am Manometer M_2 wird mit dem Niveaugefäß N eingestellt. Das verdampfende Gas perlt durch das Ventil HgV und wird in der Ausfriertasche A_2 mit flüssiger Luft ausgefroren oder in der Stahlflasche SF von 20 l Inhalt aufgefangen; es geht also nicht verloren und wird wiederverwendet, indem man es in die Apparatur zurückkondensiert.

C. Verlauf einer Messung.

Die Ermittelung eines Schmelzpunktes geht folgendermaßen vor sich:

1. Das Meßgas wird bei einem vorgegebenen Druck in den Behälter Cu eingefüllt; im Bad T befinden sich ungefähr 2 cm³ verflüssigtes Thermometergas. Darauf wird die Druckbombe Cu durch Kühlen mit dem richtig temperierten Hilfsbad oder elektrisches Heizen auf eine Temperatur gebracht, die rund 1° bis 2° höher als die erwartete Schmelztemperatur liegt.

2. Aus dem Thermometergefäß T wird jetzt mit der Töpler-Pumpe $Tö$ schrittweise Gas abgezogen, wobei seine Verdampfungswärme zur Abkühlung von Cu dient. Dementsprechend sinkt auch der Dampfdruck nach jedem Kolbenzug ab. Sobald aber der Schmelzpunkt der Versuchssubstanz erreicht wird, bleibt der Dampfdruck scharf stehen. Die entzogene Wärmemenge dient dann nicht mehr zur Abkühlung, sondern bringt einen Teil des flüssigen Gases in Cu zum Kristallisieren. Die von oben über die Kapillaren zugeführte Wärmemenge ist gering und wird durch teilweises Schmelzen des Erstarrten

voll kompensiert. Bei weiterem Abpumpen von Thermometergas bleibt der Druck am Manometer M_1 solange konstant, bis der gesamte flüssige Inhalt in der Bombe *Cu* verfestigt ist; erst dann sinkt er weiter ab. Nach jedem Kolbenzug wurde der Druck an M_1 nach 1 Minute abgelesen. In dieser Zeit hatte sich die Temperatur zwischen Bad *T* und dem unter Druck stehenden Inhalt der Bombe *Cu* weitgehend ausgeglichen. Sobald der Schmelzpunkt erreicht war, wurde

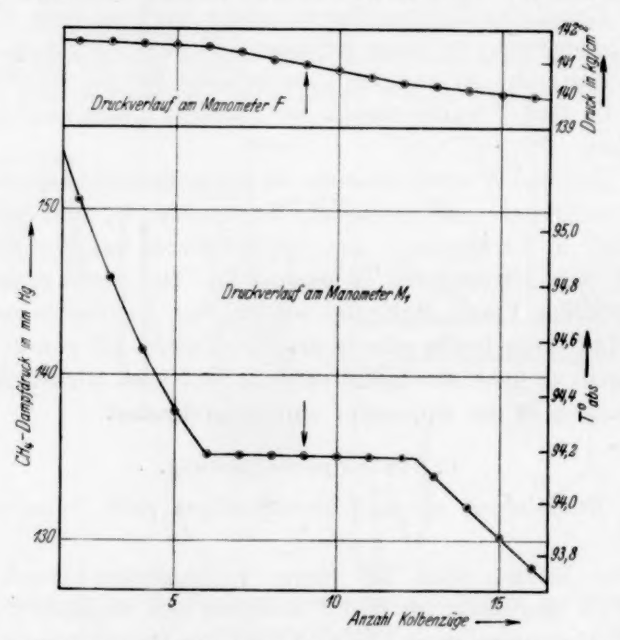


Abb. 3. Ermittelung einer Schmelztemperatur auf der Schmelzkurve des Methans mit dem CH_4-Tensionsthermometer.

die Wartezeit im allgemeinen auf 2 bis 3 Minuten, manchmal auch auf 4 bis 5 Minuten ausgedehnt, je nach Wärmeleitfähigkeit des untersuchten Stoffes. Länger brauchte man in keinem Falle zu warten, da das Manometer M_1 dann konstant blieb, so daß man auf vollkommenen Temperaturausgleich in beiden Gefäßen schließen konnte.

3. Abb. 3 zeigt den Verlauf einer solchen Messung beim Methan. Auf der Abszisse ist die Anzahl der Kolbenzüge aufgetragen; auf der linken Ordinate sind die am Manometer M_1 abgelesenen Dampfdrucke, auf der rechten Ordinate die dazu gehörigen Temperaturen

und im oberen Teil der Abbildung die vom Hochdruckmanometer F angezeigten Schmelzdrucke verzeichnet. Da das spezifische Volumen der Gase im festen Zustande kleiner als im flüssigen ist, sinkt der Druck am Manometer F während des Erstarrens langsam ab. Infolgedessen fallen auch die Schmelztemperatur und damit der zugehörige Dampfdruck am Manometer M_1 ein wenig. Dieser Effekt ist allerdings so klein, daß er in der Abbildung kaum zum Ausdruck kommt; man erkennt ihn aber sofort, wenn man die Länge der Ordinate am Anfang und Ende des horizontalen Stückes mit einem Spitzenzirkel abgreift. Die Schmelztemperatur wird aus dem Dampfdruck, der zur Mitte des geradlinigen, nahezu horizontalen Astes der Abkühlungskurve gehört, ermittelt.

D. Meßgenauigkeit.

1. Die Schmelzdrucke wurden an zwei Manometern für Feinmessungen — beide von Schäffer & Budenberg — abgelesen. Das eine umfaßte einen Meßbereich von 0 bis 100 kg/cm² bei einer Meßgenauigkeit von ±0·05 kg/cm², das andere war ein Doppelfederinstrument, dessen zwei Skalen von 0 bis 250 kg/cm² gingen und den Druck auf ±0·1 kg/cm² abzulesen gestatteten. Das 100-kg/cm²-Manometer war schon früher mit CO_2 geeicht worden[1]). Die Übereinstimmung der Skalen beider Meßinstrumente wurde einer Prüfung unterzogen und war bis auf ganz geringe Abweichungen befriedigend. Die Schmelzdrucke wurden vom technischen ins thermodynamische Maßsystem umgerechnet und sind daher im folgenden stets in thermodynamischen Atmosphären angegeben.

2. Die Temperaturmessungen wurden — wie erwähnt — mit Dampfdruckthermometern durchgeführt. Das hatte verschiedene Vorteile:

1. Etwaige Gefäßdeformationen infolge des vorgegebenen Druckes beeinflußten die Temperaturmessung überhaupt nicht, wie es bei einem Widerstandsthermometer und in gewissem Grade auch bei einem Thermoelement sicher zu befürchten gewesen wäre.
2. Die Temperaturmessung zeigt eine große relative und gute absolute Meßgenauigkeit; letztere beträgt in den meisten Fällen ±0·02°.

[1]) K. Clusius und K. Weigand, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 111.

3. Bei etwaigen Änderungen der Temperaturskala werden die Messungen nicht entwertet, sondern können auch späterhin benutzt werden, da wir bei jedem Meßpunkt den beobachteten Dampfdruck des Tensionsthermometers angegeben haben.

Die relative Genauigkeit hängt von dem Druckbereich ab, in dem man mißt; sie nimmt mit steigender Tension in erster Näherung linear zu. Die Dampfdrucke wurden mit einem Spiegelmaßstab, der von der Société des Mesures de Genève geeicht war, auf $\pm 0{\cdot}15$ mm genau abgelesen. Quecksilbersäule und Glasmaßstab wurden in der üblichen Weise auf 0° C reduziert und der Einfluß der Erdbeschleunigung berücksichtigt. Da der innere Durchmesser der beiden Manometerschenkel 11 mm betrug, war die nicht ganz zu beseitigende Höhendifferenz der beiden Menisken so gering, daß eine Korrektur für die Kapillardepression unterbleiben konnte.

Die verwendeten Füllgase der Dampfdruckthermometer waren Äthylen, Methan und Sauerstoff, deren Tensionskurven gut bekannt sind[1]). Diese Gase waren auf das sorgfältigste durch Destillation und mehrfache Rektifikation gereinigt worden.

Die folgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung der untersuchten Stoffe, der verwendeten Thermometergase, der verschiedenen Schmelztemperaturbereiche und der relativen Temperaturgenauigkeit.

Tabelle 1.

Untersuchte Substanz	Verwendetes Thermometer gas	Schmelz-temperatur-bereich, ° abs.	Relative Temperatur-genauigkeit in Grad
A	O_2	83·78— 88·68	0·006—0·004
Kr	CH_4	115·95—119·34	0·004—0·003
X	C_2H_4	161·36—164·34	0·01 —0·009
CH_4	CH_4	90·67— 94·81	0·03 —0·02
CH_3D	CH_4	90·75— 92·40	0·03 —0·02
CD_4	CH_4	90·77— 93·95	0·03 —0·02
	O_2	89·78— 92·18	0·003—0·004
C_2H_4	CH_4	103·97—105·32	0·008—0·007
C_2H_6	O_2	90·35— 91·03	~0·004
COS	C_2H_4	134·31—134·48	~0·05
PH_3	C_2H_4	139·41—140·11	~0·04

[1]) Siehe z. B.: W. WIEN und F. HARMS, Handbuch d. exper. Phys., Bd. VIII, 2, 1929, S. 526 sowie F. HENNING und OTTO, Physik. Z. **37** (1936) 634.

E. Darstellung und Reinigung der Gase.

Es sei betont, daß sämtliche Gase in einer gläsernen Rektifikationskolonne auf das Sorgfältigste gereinigt wurden[1]). Die für das Tensionsthermometer benutzten Gase wurden sogar zwei- bis dreimal rektifiziert und nur die Mittelfraktionen, deren Reinheit durch Prüfung der Schärfe des Tripelpunktsdruckes festgestellt worden war, verwendet. Bei Gasen, deren Reinheitsgrad nicht auf diese Weise festgestellt werden konnte, weil die Tripelpunktsdrucke zu klein waren, wurden nur die Mittelfraktionen gesammelt, die einen konstanten Siededruck aufwiesen.

1. Sauerstoff wurde durch thermische Zersetzung von $KMnO_4$ dargestellt und zur Trocknung durch eine mit Glaswolle gefüllte Falle, die auf $-80°$ C gekühlt war, geleitet. Das erhaltene schon recht reine Gas wurde durch Rektifikation in einem Bad von flüssigem Sauerstoff gereinigt.

2. Methan wurde durch Zersetzung der ätherischen GRIGNARD-Verbindung von Methyljodid mit Wasser gewonnen und zur Befreiung von Äther durch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen und zwei mit Glaswolle gefüllte auf $-80°$ C gekühlte Fallen geleitet. Übergehender Äther wurde nahezu vollständig schon in der ersten Waschflasche zurückgehalten. Das Rohmethan wurde durch Rektifikation in einem Bad von flüssigem Sauerstoff gereinigt. Der Tripelpunktsdruck der Mittelfraktion betrug $87 \cdot 4 \pm 0 \cdot 1$ mm Hg[2]).

3. Monodeuteriomethan war in einer von CLUSIUS und POPP entwickelten Apparatur dargestellt worden[2]). Die Reinigung erfolgte durch Rektifikation in einem Bad mit flüssigem Sauerstoff. Der Tripelpunktsdruck des sauberen CH_3D war $84 \cdot 4 \pm 0 \cdot 1$ mm Hg.

4. Deuteriomethan wurde aus CO_2 durch Reduktion mit Deuterium am Nickelkontakt erhalten[3])[4]). Das durch Rektifikation gereinigte Gas hatte einen Tripelpunktsdruck von $78 \cdot 9 \pm 0 \cdot 1$ mm Hg.

5. Äthylen wurde durch langsames Zutropfen von Äthylalkohol zu auf 180° erwärmter Phosphorsäure gewonnen. Die übergehenden Alkohol-, Äther- und Wasserdämpfe wurden zum größten Teil in einer mit Eis gekühlten Vorlage auskondensiert und der Rest dieser Verunreinigungen mit konzentrierter Schwefelsäure weggefangen. Die weitere Reinigung vollzog sich durch Waschen mit 50%iger Kalilauge, Trocknen mit festem Ätzkali und Durchleiten durch zwei mit Glaswolle gefüllte, auf $-80°$ C gekühlte Fallen. Das erhaltene Rohgas wurde durch sorgfältige Rektifikation aus einem Bad von flüssigem Äthylen vollständig rein erhalten.

---

[1]) K. CLUSIUS u. L. RICCOBONI, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 81. [2]) A. FRANK und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 291 und **42** (1939) 395. K. CLUSIUS, L. POPP und A. FRANK, Physica **4** (1937) 1105. [3]) K. CLUSIUS und L. POPP, Z. physik. Chem. (B), im Druck. [4]) Herrn Diplomchemiker F. KONNERTZ möchten wir an dieser Stelle für seine Hilfe bei der Herstellung des CD_4 herzlichst danken.

6. Äthan wurde durch Zersetzung der GRIGNARD-Verbindung des Äthylbromids mit Wasser erhalten. Die Vorreinigung des Gases geschah durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure, Überleiten über festes Kaliumhydroxyd und anschließende Abkühlung auf $-80°$ C. Die Hauptreinigung erfolgte durch Rektifikation in einem Kohlensäure-Methylalkoholbad.

7. Kohlenoxysulfid. Die Darstellung dieses Gases ging in der früher beschriebenen Weise vor sich[1]). Das erhaltene Gas wurde durch Rektifikation in einem Kohlensäure-Methylalkoholbad gereinigt.

8. Phosphorwasserstoff wurde durch Zersetzung von Phosphoniumjodid mit 50% iger Kalilauge erhalten. Das Rohgas wurde mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet. Die weitere Reinigung geschah durch Rektifikation in einem Äthylenbad. Die zur Messung verwendeten Mittelfraktionen zeigten einen konstanten Tripelpunktsdruck von $27{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1$ mm Hg[2]).

9. Argon war sorgfältig von Herrn A. FRANK im hiesigen Institut rektifiziert worden, so daß es nach Prüfung des Tripelpunktsdruckes $p_e = 516{\cdot}8 \pm 0{\cdot}2$ mm Hg ohne weiteres zur Messung verwendet werden konnte.

10. Krypton. Die Reinheit dieses Gases, das einer von uns schon früher gereinigt hatte, wurde durch Tripelpunktsdruckmessungen ($p_e = 549 \pm 1{\cdot}0$ mm Hg) nachgeprüft und in Übereinstimmung mit den damaligen Ergebnissen befunden[3]). Das Gas konnte ohne weitere Reinigung verwendet werden.

11. Xenon war im Institut von Herrn L. STAVELEY durch mehrfache Rektifikation so gut gereinigt worden, daß es nach Prüfung des Tripelpunktsdruckes ($p_e = 611 \pm 1{\cdot}5$ mm Hg) sofort verwendet werden konnte[4]).

F. Auswertung der Messungen und Ergebnisse.

1. Wir haben jede der erhaltenen Schmelzkurven durch eine Gleichung darzustellen gesucht. Die in neuerer Zeit vielfach verwendete SIMONsche Schmelzformel

$$\log(a' + p) = c' \log T + b', \tag{1}$$

war für unsere Zwecke wegen des kleinen gemessenen Druck- und Temperaturbereiches allerdings wenig brauchbar. Die Konstante a', die einen Ausdruck für den Binnendruck darstellt, ist mindestens zehnmal größer als unser höchster vorkommender Meßdruck p, so daß eine genaue Bestimmung von a', b' und c' kaum möglich ist.

Wir haben daher den Verlauf der Schmelzkurve durch die TAMMANNsche Interpolationsformel

$$T = T_0 + a p + b p^2 \tag{2}$$

---

1) A. FRANK u. K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 395. 2) K. CLUSIUS und A. FRANK, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 405. 3) K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459. 4) K. CLUSIUS und K. WEIGAND, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 111, siehe auch K. CLUSIUS und L. RICCOBONI, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 81.

wiedergegeben und die individuellen Konstanten a und b nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Dies geschah am bequemsten so, daß die Beziehung in der Form

$$\frac{T - T_0}{p} = a + bp$$

geschrieben wurde, was dem allgemeinen Ausdruck

$$y_i = bx_i + a$$

entspricht. Der Wert von T_0 konnte in jedem Falle sehr genau durch ein graphisches Verfahren festgelegt werden. Durch Differentation der erhaltenen Gleichung (2), ließ sich dann die Neigung der Schmelzkurve dp/dT am Tripelpunkt T_e exakt berechnen.

2. Die Molvolumina der flüssigen Gase am Tripelpunkt wurden aus mehreren Dichten oberhalb des Schmelzpunktes mit der Newtonschen Interpolationsformel errechnet. Da in jedem Falle die Differenz der Molvolumina Δv aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_e}{T_e \cdot \Delta v} \tag{3}$$

ermittelt werden konnte, war so auch das Molvolumen des Festkörpers am Tripelpunkt bekannt. Bei einigen Gasen liegen indessen keine guten Dichtemessungen für die Flüssigkeit vor, so daß wir uns in diesen Fällen mit der Angabe der Volumendifferenz begnügen müssen.

3. Im folgenden werden die einzelnen Ergebnisse nacheinander aufgeführt.

1. Argon.

Die äußere Messingbüchse B_2 des Metallapparates tauchte in ein Bad mit flüssigem Stickstoff. Im Hilfsbad H befand sich flüssiger Sauerstoff. Die Schmelztemperaturen wurden mit dem O_2-Tensionsthermometer ermittelt.

Die Schmelzkurve des Argons wird durch die Formel

$$T_A = 83{\cdot}760^\circ + 2{\cdot}55_2 \cdot 10^{-2}\, p - 3{\cdot}57 \cdot 10^{-6}\, p^2$$

gut wiedergegeben. Ihre Neigung beträgt am Tripelpunkt: $dp/dT = 39{\cdot}2$ Atm./Grad. Simon[1]) hat dagegen bei Argon $dp/dT = 46$ Atm./Grad und Bridgman[2]) $dp/dT = 44$ Atm./Grad gefunden. Diese Werte sind sicher zu hoch, denn in beiden Fällen wurde in großen Druckintervallen gemessen, da es diesen Forschern vorzüglich auf die Verfolgung der Schmelzkurve bis zu möglichst hohen Drucken

[1]) F. Simon, M. Ruhemann und W. A. M. Edwards, loc. cit. (1930).

[2]) P. W. Bridgeman, Physic. Rev. **46** (1934) 930.

Tabelle 2. Schmelzdrucke und -temperaturen des Argons.

Schmelz-druck p Atm.	Tension des O_2-Therm. in mm Hg	Schmelz-temperatur $T°$ abs. gem.	Schmelz-temperatur $T°$ abs. ber.	$T°$ gem. $-T°$ ber.
198·3	647·1	88·68	88·68	0·00
186·4$_5$	629·0	88·41	88·39	0·02
183·4$_5$	623·3	88·33	88·32	0·01
173·9	607·4	88·09	88·09	0·00
165·1$_5$	593·8	87·89	87·88	0·01
157·8	581·5	87·70	87·70	0·00
147·1	564·8	87·44	87·44	0·00
137·4	548·2	87·17	87·20	−0·03
126·6	532·9	86·92	86·93	−0·01
118·1	520·6	86·71	86·72	−0·01
116·1	517·8	86·67	86·67	0·00
104·7	501·3	86·38	86·39	−0·01
94·9	488·5	86·16	86·15	0·01
86·7	476·8	85·95	85·95	0·00
78·9	466·4	85·76	85·75	0·01
68·7$_5$	452·2	85·49	85·50	−0·01
67·6	451·2	85·47	85·47	0·00
64·7	447·5	85·41	85·40	0·01
58·4	438·7	85·24	85·24	0·00
58·1	438·4	85·23	85·23	0·00
45·9	422·4	84·92	84·92	0·00
38·3	413·0	84·73	84·73	0·00
35·6	408·5	84·64	84·66	−0·02
25·8	397·7	84·42	84·42	0·00
19·4	389·6	84·24	84·25	−0·01
16·6	386·5	84·18	84·18	0·00
7·8	376·2	83·96	83·96	0·00
3·3	370·6	83·83	83·84	−0·01
0·679[1])	368·4	83·79	83·78	0·01
0·679[1])	368·2	83·78	83·78	0·00

ankam. Die prozentuale Genauigkeit der Ergebnisse SIMONs und BRIDGMANs ist daher bei kleinen Drucken viel geringer als bei hohen. Aus diesem Grunde konnte die Anfangsneigung von ihnen nicht genau bestimmt werden, während wir gerade auf diese Messungen besonderen Wert gelegt haben.

Die Tripelpunktstemperatur wurde zu $83·78 \pm 0·02°$ ermittelt, während CLUSIUS $T_e = 83·85 \pm 0·05°$ abs. fand[2]). Der letztere Wert stimmt mit dem neuen innerhalb der Fehlergrenze eben noch überein, muß aber durch die jetzigen sorgfältigen Messungen als überholt gelten.

Aus $dp/dT = 39·2$ Atm./Grad, $T_e = 83·78$ abs. und der Schmelz-

[1]) Dieser Wert wurde aus dem Tripelpunktsdruck $p_e = 516·8$ mm $Hg = 0·679$ Atm. errechnet (siehe K. CLUSIUS und A. FRANK (1939), loc. cit.). [2]) K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459.

wärme $L_e = 280{\cdot}8$ cal/Mol[1]) unter Umrechnung der cal in cm³ · Atm. erhält man für den Volumensprung aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

$$\Delta v = \frac{L_e}{T_e} \cdot \frac{dT}{dp} = \frac{280{\cdot}8 \cdot 41{\cdot}3}{83{\cdot}78 \cdot 39{\cdot}2} = 3{\cdot}53 \text{ cm}^3.$$

Aus der errechneten Dichte am Tripelpunkt[2]) $\varrho_{\text{flüssig}} = 1{\cdot}4100$ und dem Atomgewicht des Argons 39·88 bekommt man für das Molvolumen der Flüssigkeit $v_{\text{flüssig}} = 28{\cdot}14$ cm³ und für das des Festkörpers $v_{\text{fest}} = 24{\cdot}61$ cm³. Darnach ist die Dichte des festen Argons am Tripelpunkt $\varrho_{\text{fest}} = 1{\cdot}621$. Dieses Ergebnis fügt sich in die Reihe der bei tieferen Temperaturen röntgenographisch bestimmten Dichten einigermaßen ein:

Tabelle 3. Dichten des festen Argons.

$T°$ abs.	ϱ_{fest}	Beobachter
20	1·68	DE SMEDT und KEESOM[3])
40	1·65	SIMON und V. SIMSON[4])
83·78 (Tripelpunkt)	1·621	diese Arbeit.

2. Krypton.

Als Kältebad diente flüssiger Sauerstoff; das Hilfsbad war mit flüssigem Methan gefüllt. Die Schmelztemperaturen wurden mit dem CH_4-Tensionsthermometer bestimmt.

Tabelle 4. Schmelzdrucke und -temperaturen des Kryptons.

Schmelzdruck p Atm.	Tension des CH_4-Therm. in mm Hg	Schmelztemperatur $T°$ abs. gem.	Schmelztemperatur $T°$ abs. ber.	$T°$ gem. − $T°$ ber.
108·5	1337·5	119·34	119·34	0·00
95·9	1303·8	118·97	118·96	0·01
95·7	1302·2	118·95	118·95	0·00
86·5	1275·8	118·66	118·66	0·00
76·9	1249·8	118·36	118·37	−0·01
67·2	1223·2	118·06	118·06	0·00
58·5	1195·9	117·74	117·79	−0·05
$47{\cdot}8_5$	1171·0	117·45	117·45	0·00
37·3	1143·5	117·12	117·12	0·00
28·1	1118·8	116·81	116·82	−0·01
18·7	1092·4	116·49	116·52	−0·03
8·6	1068·9	116·19	116·20	−0·01
0·720[5])	1050·5	115·95	115·95	0·00

[1]) K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459. [2]) E. MATHIAS, KAMERLINGH ONNES und C. A. CROMMELIN, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 131a (1912). [3]) I. DE SMEDT und H. W. KEESOM, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden **178** (1925). [4]) F. SIMON und CL. V. SIMSON, Z. Physik **25** (1924) 160. [5]) Dieser Wert ist aus dem Tripelpunktsdruck $p_e = 549 \pm 1{\cdot}5$ mm $Hg = 0{\cdot}720$ Atm. erhalten (siehe K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459).

Der Kurvenverlauf wird durch die Formel

$$T_{Kr} = 115{\cdot}925^\circ + 3{\cdot}220 \cdot 10^{-2}\, p - 6{\cdot}23 \cdot 10^{-6}\, p^2$$

befriedigend erfüllt. Für die Neigung am Tripelpunkt erhält man $dp/dT = 31{\cdot}1$ Atm./Grad. Die zugehörige Schmelztemperatur ist $115{\cdot}95^\circ \pm 0{\cdot}05^\circ$ abs. Dieser Wert ist der gleiche, wie der von CLUSIUS[1]) vorgeschlagene und stimmt mit dem in Leiden gemessenen gut überein[2]).

Setzt man $dp/dT = 31{\cdot}1$ Atm./Grad, $T_e = 115{\cdot}95^\circ$ abs. und $L_e = 390{\cdot}7$ cal/Mol[3]) in die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung ein, so erhält man den Volumensprung:

$$\Delta v = \frac{390{\cdot}7 \cdot 41{\cdot}3}{115{\cdot}95 \cdot 31{\cdot}3} = 4{\cdot}48 \text{ cm}^3.$$

Das Molvolumen der Flüssigkeit berechnet sich aus Dichtedaten zu $v_{\text{flüssig}} = 34{\cdot}13$ cm³, wenn man am Schmelzpunkt die Flüssigkeitsdichte $\varrho_{\text{flüssig}} = 2{\cdot}451$ und das Atomgewicht 83·66 benutzt[4]). Das Molvolumen des Festkörpers am Tripelpunkt ist dann $v_{\text{fest}} = 29{\cdot}65$ cm³ und die entsprechende Dichte $\varrho_{\text{fest}} = 2{\cdot}821$. Für die Dichten des festen Kryptons sind noch röntgenographische Messungen veröffentlicht worden:

Tabelle 5. Dichten des festen Kryptons.

T° abs.	ϱ	Beobachter
20	3·16	KEESOM und MOOY[5])
78	2·86	NATTA und NASINI[6])
82	3·004	RUHEMANN und SIMON[7])
89	2·994	RUHEMANN und SIMON[7])
92	2·986	RUHEMANN und SIMON[7])
115·95 (Tripelpunkt)	2·821	diese Arbeit.

Abgesehen davon, daß die Röntgenmessungen untereinander keine gute Übereinstimmung zeigen, paßt auch der von uns gefun-

[1]) K. CLUSIUS, A. KRUIS und F. KONNERTZ, Ann. Physik **33** (1938) 642. [2]) W. H. KEESOM, J. MAZUR und J. J. MEIHUIZEN, Physica **2** (1935) 669. J. J. MEIHUIZEN und C. A. CROMMELIN, Physica **4** (1937) 1 und Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 245a. [3]) K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459. [4]) E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN und J. J. MEIHUIZEN, Physica **4** (1937) 1200; Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 248 b. [5]) W. H. KEESOM und H. H. MOOY (Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 209 b) geben die Dichte zu 3·13 an unter Benutzung des Wertes 82·9 für das Atomgewicht. Der oben angegebene Wert ist ebenso wie die Angaben der übrigen Autoren auf das Atomgewicht 83·66 umgerechnet. [6]) G. NATTA und G. NASINI, Nature **125** (1930) 889. [7]) B. RUHEMANN und F. SIMON, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 389.

dene Wert nicht in die Dichte-Temperatur-Reihe hinein. Man darf offenbar die Genauigkeit der röntgenometrisch beobachteten Dichten nicht höher als auf 2 bis 3% veranschlagen, wenn man für die festen Edelgase einen Ausdehnungskoeffizienten annimmt, wie er für „normale" Substanzen die Regel sein sollte.

3. Xenon.

Als Temperaturbad diente flüssiger Sauerstoff; das Hilfsbad war mit flüssigem Äthylen beschickt und das Tensionsthermometer ebenfalls mit reinstem Äthylen gefüllt.

Tabelle 6. Schmelzdrucke und -temperaturen des Xenons.

Schmelzdruck p Atm.	Tension des C_2H_4-Therm. in mm Hg	Schmelztemperatur $T°$ abs. gem.	Schmelztemperatur $T°$ abs. ber.	$T°$ gem. $- T°$ ber.
76·1	559·6	164·34	164·34	0·00
75·1	558·4	164·31	164·30	0·01
68·4	549·1	164·04	164·04	0·00
57·4	534·2	163·60	163·61	−0·01
45·5$_5$	518·4	163·13	163·14	−0·01
34·9	505·0	162·72	162·72	0·00
26·7	494·3	162·39	162·39	0·00
17·6	482·9	162·02	162·03	−0·01
17·1$_5$	482·5	162·01	162·01	0·00
7·8	471·0	161·64	161·64	0·00
7·2	470·6	161·63	161·62	0·01
0·804[1])	462·6	161·36	161·36	0·00

Die TAMMANNsche Interpolationsformel

$$T_X = 161{\cdot}328° + 3{\cdot}987 \cdot 10^{-2}\, p - 3{\cdot}42 \cdot 10^{-6}\, p^2$$

ist in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die Neigung am Tripelpunkt beträgt $dp/dT = 25{\cdot}1$ Atm./Grad. Der Tripelpunkt wurde zu $161{\cdot}36 \pm 0{\cdot}03°$ abs. gefunden, während CLUSIUS und RICCOBONI $161{\cdot}3° \pm 0{\cdot}1$ abs. angegeben haben[1]). Der von uns hier neu gefundene Wert dürfte zur Zeit der zuverlässigste sein.

Für die Volumendifferenz am Tripelpunkt erhält man aus den Werten $dp/dT = 25{\cdot}1$ Atm./Grad, $T_e = 161{\cdot}36°$ abs. und $L_e = 548{\cdot}5$ cal/Mol[1]):

$$\Delta v = \frac{548{\cdot}5 \cdot 41{\cdot}3}{141{\cdot}36 \cdot 25{\cdot}1} = 5{\cdot}60 \text{ cm}^3.$$

Leider steht eine moderne Bestimmung der Dichte des flüssigen Xenons noch aus. Die aus älteren Messungen[2]) berechnete Dichte

[1]) K. CLUSIUS und L. RICCOBONI, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 81 (daselbst siehe ältere Schmelzpunktswerte). [2]) H. S. PATTERSON, R. S. CRIPPS und R. WHYTLAW-GRAY, Proc. Roy. Soc. London (A) **86** (1912) 579.

am Schmelzpunkt $\varrho_{\text{flüssig}} = 3{\cdot}076$ liefert mit dem Atomgewicht 131·3 ein Molvolumen der Flüssigkeit von 42·69 cm³; das Volumen des festen Xenons ist dann $v_{\text{fest}} = 37{\cdot}09$ cm³ und seine Dichte $\varrho_{\text{fest}} = 3{\cdot}540$. Auch hier liegen die Verhältnisse insofern ähnlich wie beim Krypton, als die röntgenographisch erhaltenen Dichten untereinander und mit unseren Werten nur mangelhaft übereinstimmen:

Tabelle 7. Dichten des festen Xenons.

T° abs.	ϱ	Beobachter
88	3·56	NATTA und NASINI
100	3·70	RUHEMANN und SIMON
161·36 (Tripelpunkt)	3·540	diese Arbeit.

4. Methan.

Als äußeres Temperaturbad wurde flüssiger Stickstoff benutzt. In das Hilfsbad war flüssiger Sauerstoff eingefüllt. Die Schmelztemperatur wurde mit dem CH_4-Tensionsthermometer gemessen.

Tabelle 8. Schmelzdrucke und -temperaturen des Methans (CH_4).

Schmelzdruck p Atm.	Tension des CH_4-Therm. in mm Hg	Schmelztemperatur T° abs. gem.	Schmelztemperatur T° abs. ber.	T° gem. − T° ber.
155·6	142·6	94·63	94·62	0·01
145·8	138·5	94·38	94·38	0·00
136·2₅	134·5	94·14	94·14	0·00
126·3	130·5	93·88	93·90	−0·02
115·3	126·4	93·62	93·62	0·00
106·9	123·1	93·40	93·41	−0·01
96·2	119·5	93·15	93·14	0·01
86·8	115·9	92·91	92·91	0·00
77·1	112·5	92·66	92·66	0·00
67·2	109·0	92·41	92·41	0·00
58·2	106·0	92·18	92·18	0·00
58·0	106·0	92·18	92·17	0·01
48·3	102·8	91·94	91·92	0·02
39·0	99·7	91·70	91·69	0·01
28·8	96·2	91·41	91·42	−0·01
20·7	93·7	91·21	91·21	0·00
9·5	90·4	90·93	90·92	0·01
0·115[1])	87·4	90·67	90·67	0·00

Die Werte für die Schmelzkurve werden durch die Formel

$$T_{CH_4} = 90{\cdot}667° + 2{\cdot}635 \cdot 10^{-2}\, p - 6{\cdot}23 \cdot 10^{-6}\, p^2$$

[1]) Dieser Wert ist aus $p_e = 87{\cdot}4$ mm $Hg = 0{\cdot}115$ Atm. am Tripelpunkt berechnet.

ausgezeichnet wiedergegeben. Die Neigung am Tripelpunkt beträgt nach dieser Gleichung $dp/dT = 37{\cdot}9$ Atm./Grad. Als Schmelztemperatur ergab sich $T_e = 90{\cdot}67 \pm 0{\cdot}03°$ abs. Der Schmelzpunkt des Methans wurde in einer unveröffentlichten Arbeit von Herrn FRANK mit dem O_2-Tensionsthermometer nachgemessen und war dort: $90{\cdot}68 \pm 0{\cdot}03°$ abs. Beide Werte, die also mit verschiedenen Tensionsthermometern gemessen sind, stehen in bester Übereinstimmung. CLUSIUS hatte früher 90·6° als Schmelzpunkt angegeben[1]); der jetzt gefundene Wert verdient jedoch den Vorzug.

Der Volumenunterschied am Tripelpunkt berechnet sich dann aus $dp/dT = 37{\cdot}9$ Atm./Grad, $T_e = 90{\cdot}67°$ abs. und $L_e = 224{\cdot}0$ cal/Mol[1]) zu:

$$\Delta v = \frac{224{\cdot}0 \cdot 41{\cdot}3}{90{\cdot}67 \cdot 37{\cdot}9} = 2{\cdot}69 \text{ cm}^3.$$

Das Molvolumen ergibt sich aus älteren Dichtemessungen[2]) ($\varrho_{\text{flüssig}} = 0{\cdot}477$) zu $v_{\text{flüssig}} = 33{\cdot}63$ cm³ und das Volumen des festen CH_4, somit zu $v_{\text{fest}} = 30{\cdot}94$ cm³. Daraus folgt am Schmelzpunkt $\varrho_{\text{fest}} = 0{\cdot}518$. HEUSE[3]) fand aus pyknometrischen Versuchen bei 20° abs. $\varrho_{\text{fest}} = 0{\cdot}522$ und MOOY[4]) bei derselben Temperatur röntgenometrisch $\varrho_{\text{fest}} = 0{\cdot}517$.

5. Monodeuteriomethan.

Als äußeres Temperaturbad wurde flüssiger Sauerstoff verwendet, während im Hilfsbad flüssiges Methan einkondensiert war. Die Schmelztemperatur wurde wieder mit dem CH_4-Tensionsthermometer bestimmt.

Tabelle 9.
Schmelzdrucke und -temperaturen des Monodeuteriomethans (CH_3D).

Schmelzdruck p Atm.	Tension des CH_4-Therm. in mm Hg	Schmelztemperatur $T°$ abs. gem.	Schmelztemperatur $T°$ abs. ber.	$T°$ gem. − $T°$ ber.
77·5	108·9	92·40	92·40	0·00
69·4	106·1	92·19	92·19	0·00
68·3	105·6	92·15	92·16	−0·01
61·5	103·4	91·99	91·99	0·00
61·3	103·3	91·98	91·98	0·00
53·7	100·9	91·79	91·79	0·00
46·1	98·4	91·59	91·60	−0·01
38·2	96·0	91·40	91·40	0·00
31·1	93·8	91·22	91·22	0·00
22·6₅	91·1	90·99	91·00	−0·01
16·6	89·3	90·83	90·85	−0·02
12·8	88·4	90·75	90·75	0·00

[1]) K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 41. [2]) BAUME und PERROT, C. R. Acad. Sci. Paris **148** (1909) 39. [3]) HEUSE, Z. physik. Chem. (A) **147** (1930) 282. [4]) MOOY, Proc. Acad. Amsterdam **34** (1931) 550.

Wie Tabelle 9 zeigt, gibt die Beziehung

$$T_{CH_3D} = 90{\cdot}417° + 2{\cdot}605 \cdot 10^{-2}\, p - 7{\cdot}85 \cdot 10^{-6}\, p^2$$

die Schmelztemperaturen ausgezeichnet wieder. Da der Schmelzpunkt des CH_3D unter dem des CH_4 liegt, konnte die Tripelpunktstemperatur mit dem CH_4-Tensionsthermometer nicht gemessen werden. Daher wurde sie durch Extrapolation der Schmelzkurven auf den Tripelpunktsdruck $p_e = 84{\cdot}4$ mm $Hg = 0{\cdot}111$ Atm. ermittelt; sie betrug $T_e = 90{\cdot}42° \pm 0{\cdot}03°$ abs. Der Schmelzpunkt wurde bei anderer Gelegenheit gemeinsam mit Herrn A. Frank mit dem O_2-Dampfdruckthermometer bestimmt, wobei der gleiche Wert gefunden wurde.

Wir erhalten $dp/dT = 38{\cdot}4$ Atm./Grad am Tripelpunkt. Aus diesem Wert $T_e = 90{\cdot}42°$ abs. und $L_e = 217{\cdot}5$ cal/Mol[1]), ergibt sich für den Volumensprung

$$\Delta v = \frac{217{\cdot}4 \cdot 41{\cdot}3}{90{\cdot}42 \cdot 38{\cdot}4} = 2{\cdot}59 \text{ cm}^3,$$

Über die Flüssigkeitsdichten liegen am CH_3D noch keine Messungen vor.

6. Deuteriomethan.

Zur Ermittelung der Schmelztemperatur war einmal Methan, das andere Mal Sauerstoff in das Dampfdruckthermometer einkondensiert, um festzustellen, wie die Tensionstemperaturen der beiden Füllgase übereinstimmen. Der Erfolg war sehr befriedigend; ein einseitiger Zusammenhang zwischen beobachteter Abweichung und verwendetem Füllgas war nicht zu erkennen, wie aus Tabelle 10 hervorgeht. Als äußeres Kältebad wurden flüssiger Sauerstoff bei Anwendung des CH_4-Tensionsthermometers und flüssiger Stickstoff bei Benutzung des O_2-Tensionsthermometers verwendet.

Die Formel

$$T_{CD_4} = 89{\cdot}777° + 2{\cdot}562 \cdot 10^{-2}\, p - 4{\cdot}98 \cdot 10^{-6}\, p^2$$

gibt den Verlauf der Schmelzkurve sehr gut wieder.

Die Tripelpunktstemperatur beträgt $89{\cdot}78° \pm 0{\cdot}02°$ abs.; der gleiche Wert wurde in unveröffentlichten Versuchen gemeinsam mit A. Frank gefunden. Damit ist auch der vorläufige von L. Popp gefundene Wert von $89{\cdot}3°$ abs. überholt.

Für die Neigung der Schmelzkurve erhält man am Tripelpunkt $dp/dT = 39{\cdot}0$ Atm./Grad, so daß sich mit $T_e = 89{\cdot}78°$ abs. und $L_e = 215{\cdot}7$ cal/Mol[1]) für den Volumenunterschied ergibt:

$$\Delta v = \frac{215{\cdot}7 \cdot 41{\cdot}3}{89{\cdot}78 \cdot 39{\cdot}0} = 2{\cdot}54 \text{ cm}^3.$$

[1]) K. Clusius und L. Popp, Z. physik. Chem. (B), im Druck.

Tabelle 10.
Schmelzdrucke und -temperaturen des Deuteriomethans (CD_4).

Schmelzdruck p Atm.	Tension des CH_4- bzw. O_2-Therm. in mm Hg	Schmelztemperatur $T°$ abs. gem.	Schmelztemperatur $T°$ abs. ber.	$T°$ gem. − $T°$ ber.
168·2$_5$	CH_4: 131·6	93·95	93·95	0·00
156·7	CH_4: 127·2	93·67	93·67	0·00
142·5	CH_4: 121·8	93·31	93·33	−0·02
128·7$_5$	CH_4: 117·3	93·00	92·99	0·01
117·0	CH_4: 113·0	92·70	92·71	−0·01
107·6$_5$	CH_4: 110·0	92·48	92·48	0·00
95·0	O_2: 930·8	92·18	92·17	0·01
94·5	CH_4: 105·7	92·16	92·15	0·01
91·9	CH_4: 104·7	92·09	92·09	0·00
86·3	O_2: 910·0	91·96	91·95	0·01
86·1	O_2: 909·5	91·95	91·95	0·00
85·6	CH_4: 102·6	91·92	91·93	−0·01
76·6	O_2: 888·0	91·71	91·71	0·00
76·3$_5$	CH_4: 99·7	91·70	91·70	0·00
67·1	O_2: 867·0	91·47	91·47	0·00
66·2	CH_4: 98·6	91·45	91·45	0·00
57·6	O_2: 846·0	91·23	91·24	−0·01
56·6	CH_4: 93·7	91·21	91·21	0·00
47·8$_5$	O_2: 824·9	90·98	90·99	−0·01
47·6	CH_4: 90·9	90·97	90·98	−0·01
39·6	CH_4: 88·6	90·77	90·78	−0·01
38·2	O_2: 804·0	90·73	90·75	−0·02
28·2	O_2: 784·1	90·49	90·50	−0·01
18·9	O_2: 765·2	90·26	90·26	0·00
8·4	O_2: 744·4	89·99	89·99	0·00
0·104[1])	O_2: 728·3	89·78	89·78	0·00

Über die Dichte des flüssigen CD_4 am Tripelpunkt ist noch keine Messung vorhanden, so daß die Molvolumina der Flüssigkeit und des Festkörpers zur Zeit noch nicht angegeben werden können.

7. Äthylen.

Als äußeres Bad wurde flüssiger Sauerstoff benutzt, während das Hilfsbad H mit Methan gefüllt war. Zur Schmelztemperaturbestimmung wurde das CH_4-Tensionsthermometer verwendet.

Wie die Tabelle 11 zeigt, können die Ergebnisse sehr gut durch die Formel

$$T_{C_2H_4} = 103{\cdot}970° + 1{\cdot}430 \cdot 10^{-2}\, p - 1{\cdot}14 \cdot 10^{-4}\, p^2$$

dargestellt werden. Für die Neigung der Schmelzkurve am Tripelpunkt ergibt sich $dp/dT = 69{\cdot}9$ Atm./Grad. Die Schmelztemperatur

[1]) Dieser Wert wurde aus dem beobachteten Schmelzdruck $p_e = 78{\cdot}9$ mm Hg errechnet.

Tabelle 11. Schmelzdrucke und -temperaturen des Äthylens.

Schmelzdruck p Atm.	Tension des CH_4-Therm. in mm Hg	Schmelztemperatur $T°$ abs. gem.	Schmelztemperatur $T°$ abs. ber.	$T°$ abs. gem. $-T°$ abs. ber.
94·9	436·2	105·32	105·32	0·00
93·5	435·5	105·31	105·30	0·01
$93{\cdot}1_5$	435·3	105·30	105·29	0·01
85·5	431·1	105·20	105·19	0·01
75·9	425·4	105·05	105·05	0·00
66·8	420·4	104·93	104·92	0·01
57·2	414·9	104·79	104·79	0·00
47·1	409·4	104·64	104·64	0·00
36·8	403·8	104·50	104·49	0·01
26·8	398·4	104·35	104·35	0·00
17·4	393·4	104·22	104·22	0·00
8·6	388·6	104·09	104·09	0·00
0·001[1]	384·3	103·97	103·97	0·00

ist $T_e = 103{\cdot}97 \pm 0{\cdot}03°$ abs. EGAN und KEMP[2]) fanden T_e zu 103·95° abs. bezogen auf einen Nullpunkt $= -273{\cdot}10°$ C. Bezieht man diese Schmelztemperatur auf $= -273{\cdot}16°$ C, so ergibt sich die gleiche Temperatur wie wir sie gemessen haben. Der von EUCKEN und HAUCK[3]) erhaltene Wert 103·7° abs. dürfte dagegen zu niedrig sein. Werden die Daten

$dp/dT = 69{\cdot}9$ Atm./Grad, $T_e = 103{\cdot}97°$ abs. und $L_e = 800{\cdot}8$ cal/Mol[2])

in die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung eingesetzt, so findet man

$$\Delta v = \frac{800{\cdot}8 \cdot 41{\cdot}3}{103{\cdot}97 \cdot 69{\cdot}9} = 4{\cdot}55 \text{ cm}^3.$$

Das Molvolumen des flüssigen Äthylens am Tripelpunkt errechnet sich aus Dichtemessungen[4]) zu $v_{\text{flüssig}} = 43{\cdot}63$ cm³; durch Subtraktion von Δv erhält man das Molvolumen des Festkörpers $v_{\text{fest}} = 39{\cdot}08$ cm³ und $\varrho_{\text{fest}} = 0{\cdot}7178$.

8. Äthan.

Als äußeres Kältebad diente flüssiger Stickstoff; im Hilfsbad befand sich flüssiges Methan. Die Temperatur wurde mit dem O_2-Tensionsthermometer gemessen.

Der Verlauf der Schmelzkurve wird durch die Formel

$$T_{C_2H_6} = 90{\cdot}350° + 1{\cdot}635 \cdot 10^{-2}\, p - 1{\cdot}55 \cdot 10^{-5}\, p^2$$

---

[1]) Tripelpunktsdruck $p_e \approx 1$ mm Hg. [2]) EGAN und KEMP, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1264. [3]) A. EUCKEN und F. HAUCK, Z. physik. Chem. **134** (1928) 161. [4]) E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN und H. G. WATTS, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 189a. Amsterdamer Acad. **36** (1927) 1153.

Tabelle 12. Schmelzdrucke und -temperaturen des Äthans.

Schmelzdruck p Atm.	Tension des O_2-Therm. in mm Hg	Schmelztemperatur $T°$ abs. gem.	Schmelztemperatur $T°$ abs. ber.	$T°$ gem. — $T°$ ber.
42·1	828·6	91·03	91·01	0·02
36·5	820·0	90·93	90·93	0·00
30·3	812·0	90·83	90·82	0·01
24·6	804·3	90·74	90·74	0·00
18·7	796·2	90·64	90·65	−0·01
13·2	790·2	90·57	90·56	0·01
6·1	780·8	90·45	90·45	0·00
0·001[1]	773·0	90·35	90·35	0·00

recht gut wiedergegeben. Die Neigung im Anfang der Kurve beträgt $dp/dT = 61·1$ Atm./Grad. Als Tripelpunktstemperatur wurde $90·35 \pm 0·03°$ abs. gefunden. Amerikanische Autoren geben viel niedrigere Werte an, nämlich $T_e = 89·47°$ abs.[2] und $T_e = 89·89°$ abs.[3]), wenn man auf den Eispunkt $0° C = 273·16°$ abs. umrechnet. Die Übereinstimmung ist auffallend schlecht; wir sehen aber keine Veranlassung, an dem von uns mit aller Sorgfalt gemessenen Wert nicht festzuhalten. Da jede Verunreinigung eine Erniedrigung des Schmelzpunktes bewirken muß, vermuten wir, daß das von den amerikanischen Autoren untersuchte Material nicht rein war, zumal die Herstellung eines sauberen Äthans schwierig ist.

Für den Volumenunterschied erhält man aus

$dp/dT = 61·1$ Atm./Grad, $T = 90·35°$ abs. und $L = 682·9$ cal/Mol[3]),

$$\Delta v = \frac{682·9 \cdot 31·3}{90·35 \cdot 61·1} = 5·11 \text{ cm}^3.$$

Die Molvolumina können noch nicht berechnet werden, da Dichtemessungen in der Nähe des Schmelzpunktes fehlen.

9. Kohlenoxysulfid.

Als äußeres Temperaturbad wurde flüssiger Sauerstoff verwendet, während das Hilfsbad mit flüssigem Äthylen beschickt war. Die Schmelztemperaturen wurden mit dem C_2H_4-Tensionsthermometer gemessen.

Die Ergebnisse werden durch die Beziehung

$$T_{COS} = 134·310° + 1·404 \cdot 10^{-2}\, p - 6·75 \cdot 10^{-5}\, p^2$$

[1]) Tripelpunktsdruck des C_2H_6: $p_e \approx 1$ mm Hg. [2]) R. Wiebe, K. H. Hubbard und M. J. Breewort, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 622. [3]) R. K. Witt und J. D. Kemp, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1264.

Tabelle 13. Schmelzdrucke und -temperaturen des Kohlenoxysulfids.

Schmelzdruck p Atm.	Tension des C_2H_4-Therm. in mm Hg	Schmelztemperatur $T°$ abs. gem.	Schmelztemperatur $T°$ abs. ber.	$T°$ gem. — $T°$ ber.
$12{\cdot}9_6$	52·3	134·48	134·48	0·00
$12{\cdot}9_1$	52·3	134·48	134·48	0·00
$8{\cdot}8_6$	52·0	134·43	134·43	0·00
$4{\cdot}3_8$	51·7	134·37	134·37	0·00
0·001 [1])	51·4	134·31	134·31	0·00

wiedergegeben. Für die Neigung am Tripelpunkt erhält man $dp/dT = 71{\cdot}2$ Atm./Grad. Die gemessene Schmelztemperatur von $134{\cdot}31° \pm 0{\cdot}03°$ abs. stimmt mit der von KEMP und GIAUQUE[2]) erhaltenen genau überein.

Aus $dp/dT = 71{\cdot}2$ Atm./Grad, $T_e = 134{\cdot}31°$ abs. und $L_e = 1129{\cdot}8$ cal/Mol[2]) erhält man

$$\Delta v = \frac{1129{\cdot}8 \cdot 41{\cdot}3}{134{\cdot}31 \cdot 71{\cdot}2} = 4{\cdot}8_8 \text{ cm}^3.$$

Dieser Wert ist wegen des kleinen Temperaturbereiches nicht so genau festgelegt, wie bei den vorangehenden Gasen. Die Molvolumina des flüssigen und festen COS können mangels entsprechender Dichtemessungen nicht angegeben werden.

10. Phosphorwasserstoff.

Im äußeren Bad war wieder flüss ger Sauerstoff und im Hilfsbad befand sich flüssiges Äthylen. Das C_2H_4-Tensionsthermometer diente auch hier zur Temperaturbestimmung.

Tabelle 14.
Schmelzdrucke und -temperaturen des Phosphorwasserstoffes.

Schmelzdruck p Atm.	Tension des C_2H_4-Therm. in mm Hg	Schmelztemperatur $T°$ abs. gem.	Schmelztemperatur $T°$ abs. ber.	$T°$ gem. — $T°$ ber.
26·5	89·5	140·11	140·11	0·00
24·0	89·0	140·05	140·05	0·00
21·9	88·5	139·99	139·99	0·00
19·1	87·9	139·92	139·92	0·00
14·4	87·0	139·80	139·80	0·00
9·5	85·9	139·66	139·67	−0·01
4·7	84·9	139·54	139·54	0·00
0·036[3])	83·9	139·41	139·41	0·00

[1]) Tripelpunktsdruck des COS: $p_e \approx 1$ mm Hg. [2]) J. D. KEMP und W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 79. [3]) Dieser Wert wurde aus dem Tripelpunktsdruck $p_e = 27{\cdot}25$ mm $Hg = 0{\cdot}036$ Atm. erhalten.

Der Verlauf der Schmelzkurve wird durch die Formel

$$T_{PH_3} = 139{\cdot}408° + 2{\cdot}834 \cdot 10^{-2}\, p - 7{\cdot}35 \cdot 10^{-5}\, p^2$$

sehr gut wiedergegeben. Ihre Neigung am Tripelpunkt beträgt $dp/dT = 35{\cdot}3$ Atm./Grad und die zugehörige Temperatur $T_e = 139{\cdot}41 \pm 0{\cdot}05°$ abs. Dieser Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem von STEPHENSON und GIAUQUE gefundenen $T_e = 139{\cdot}38 \pm 0{\cdot}05°$ abs.[1]), wenn man den amerikanischen Wert auf den Eispunkt 273·16° abs. umrechnet. CLUSIUS und FRANK erhielten dagegen T_e zu 139·66° abs.[2]); dieser Wert ist offenbar zu hoch und muß als überholt angesehen werden.

Durch Einsetzen der Werte $dp/dT = 35{\cdot}3$ Atm./Grad, $T_e = 139{\cdot}41°$ abs. und $L_e = 268{\cdot}2$ cal/Mol[2]) in die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung, ergibt sich für die Volumendifferenz am Tripelpunkt ein auffallend niedriger Wert:

$$\varDelta v = \frac{268{\cdot}2 \cdot 41{\cdot}3}{139{\cdot}41 \cdot 35{\cdot}3} = 2{\cdot}25 \text{ cm}^3.$$

Die Flüssigkeitsdichte des PH_3 am Tripelpunkt wurde aus der Beziehung

$$\varrho_{\text{flüssig}} = 0{\cdot}744\,(1 + 0{\cdot}0008\,(T - T_e))$$

errechnet[3]). Für die Siedetemperatur wurde der Mittelwert 185·55° abs. eingesetzt, der aus den von STOCK-HENNING und STEPHENSON-GIAUQUE bestimmten Daten erhalten war[4]). Das Molvolumen am Schmelzpunkt ergibt sich dann zu $v_{\text{flüssig}} = 44{\cdot}08$ cm³ und entsprechend $v_{\text{fest}} = 41{\cdot}83$, woraus $\varrho_{\text{fest}} = 0{\cdot}813$ folgt.

G. Diskussion der Ergebnisse.

1. Die Ergebnisse sind zur Übersicht in Tabelle 15 zusammengestellt. Der Vollständigkeit halber wurden auch die Daten für H_2, HD, D_2 und Ne angegeben[5]). Wir interessieren uns im folgenden vornehmlich für die Größe des Volumensprunges am Schmelzpunkt.

Vor allem muß man sich darüber klar sein, daß es ein Theorem der übereinstimmenden Zustände im allgemeineren Sinne für den Schmelzvorgang überhaupt nicht geben kann. Jeder Versuch, ein solches Prinzip von allgemeiner Gültigkeit aufzustellen, ist von

---

[1]) C. C. STEPHENSON und W. F. GIAUQUE, J. chem. Physics **5** (1937) 149.

[2]) K. CLUSIUS und A. FRANK, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 405.

[3]) MCINTOSH, STEELE und ARCHIBALD, Z. physik. Chem. **55** (1906) 140.

[4]) Siehe dazu K. CLUSIUS und A. FRANK, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 405.

[5]) Die Daten für HD nach F. G. BRICKWEDDE und R. B. SCOTT, Physic. Rev. (2) **55** (1939) 672.

Tabelle 15. Einige Schmelzdaten von Gasen am Tripelpunkt.

Gase	T_e° abs.	$\frac{dp}{dT}$ Atm./Grad	Δv cm³	$v_{\text{flüssig}}$ cm³	v_{fest} cm³	$\frac{v_{\text{flüssig}}}{v_{\text{fest}}}$
Ne	24·57	62·6	2·15	16·18	14·03	1·153
A	83·78	39·2	3·53	28·14	24·61	1·144
Kr	115·95	31·1	4·48	34·13	29·65	1·151
X	161·36	25·1	5·60	42·69	37·09	1·151
CH_4	90·67	37·9	2·69	33·63	30·94	1·087
CH_3D	90·42	38·4	2·59	(32·4)	(29·8)	(1·087)
CD_4	89·78	39·0	2·54	(31·7)	(29·2)	(1·087)
C_2H_4	103·97	69·9	4·55	43·63	39·08	1·116
C_2H_6	90·35	61·1	5·11	—	—	—
COS	134·31	71·2	4·88	—	—	—
PH_3	139·41	35·3	2·25	44·08	41·83	1·055
H_2	13·95	29·3	2·83	26·15	23·31	1·122
HD	16·60	34·5	2·66	24·49	21·83	1·122
D_2	18·65	39·2	2·66	23·14	20·48	1·130

vornherein zum Scheitern verurteilt, weil dabei der Einfluß der Kristallstruktur des Bodenkörpers außer Acht gelassen wird. Schon der Umstand, daß verschiedene polymorphe Formen ein und derselben Substanz einen etwas verschiedenen Schmelzpunkt zeigen, beweist, daß der Schmelzvorgang viel stärker von den individuellen Einflüssen des festen Kondensats abhängt als etwa der Verdampfungsprozeß von den speziellen Eigenschaften der Flüssigkeit. Dies zeigt sich beispielsweise in der besseren Gültigkeit der TROUTONschen gegenüber der RICHARDSschen Regel. Denn die von der letzteren verlangte Konstanz des Quotienten aus Schmelzwärme und Schmelztemperatur ist höchstens innerhalb einer Vertikalreihe des periodischen Systems, etwa bei den Edelgasen und Alkalimetallen, gut erfüllt; bei den übrigen Elementen gilt sie nur mangelhaft.

In der Tat können wir Gesetzmäßigkeiten für den Schmelzvorgang nur bei gewissen Gruppen von Elementen und Verbindungen beobachten. Nach unserer Erfahrung müssen dazu folgende Voraussetzungen zutreffen:

1. Die betreffenden Stoffe müssen im gleichen Gitter kristallisieren.
2. Die Gitterkräfte müssen dem gleichen Bindungstyp angehören (Ionengitter, Molekülgitter, Gitter mit metallischer, VAN DER WAALSscher Bindung).
3. Die einzelnen Gitterbausteine müssen ähnliche stereometrische Gestalt haben.

Aus dieser Einteilung sieht man schon, daß wieder in manchen Vertikalreihen des periodischen Systems und dazu noch bei isotopen Verbindungen diese Voraussetzungen besonders gut erfüllt sein werden.

2. Die Edelgase, die bis auf das Helium im kubischflächenzentrierten Gitter kristallisieren, bieten vielleicht das beste Beispiel für ähnliche Schmelzverhältnisse und es ist von besonderem Wert, daß wir jetzt für diese Gruppe die Ergebnisse in schöner Vollständigkeit vorliegen haben. Auf Abb. 4 sind die gemessenen Schmelzkurven des Argons, Kryptons und Xenons dargestellt, wobei das Bild durch die Aufnahme des von KEESOM und LISMAN untersuchten Neons abgerundet wurde. Die Neigung der Schmelzkurven nimmt regelmäßig vom Neon nach dem Xenon hin ab und man darf erwarten, daß die der Radiumemanation noch kleiner als die des Xenons sein wird.

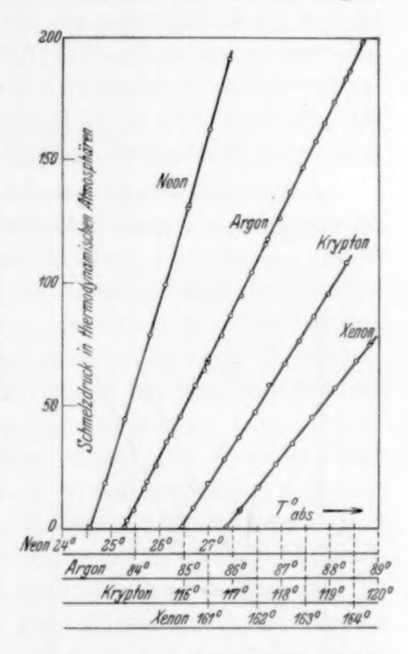


Abb. 4. Schmelzkurven der Edelgase; Neon nach KEESOM und LISMAN, die übrigen Gase nach vorliegender Arbeit.

Eine besonders eindrucksvolle Gesetzmäßigkeit tritt jedoch zutage, wenn man die Quotienten aus dem Volumen von Flüssigkeit und Festkörper am Tripelpunkt bildet. Wie die letzte Spalte der Tabelle 15 zeigt, hat dieser Volumenquotient für die Edelgase sehr nahe denselben Wert und beträgt im Mittel $1{\cdot}14_9$. Die Feststellung, daß beim Schmelzen stets die gleiche prozentuale Volumenzunahme stattfindet, bedeutet, daß auf den Schmelzvorgang der Edelgase das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit für den zugrunde liegenden Elementarprozeß wirklich Anwendung finden darf. Es sei noch bemerkt, daß das Molvolumen des Kondensats vom Neon bis zum Xenon um das 2·64fache zunimmt, und daß in diesen Grenzen die empirisch erhaltene Gesetzmäßigkeit sehr gut gilt. Wir wollen später versuchen, diesem neuen Befund eine mechanisch-geometrische Deutung zu geben.

3. Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit stellt man auch bei den Wasserstoffisotopen fest, wie die letzte Spalte der Tabelle 15 zeigt. Der mittlere Wert für den Quotienten $v_{\text{flüssig}}/v_{\text{fest}} = 1{\cdot}12_5$ ist etwas kleiner als bei den Edelgasen. Bei isotopen Verbindungen ist es besonders einleuchtend, daß ein Gesetz der mechanischen Ähnlichkeit besteht. Denn der Durchmesser verschiedener isotoper Moleküle ist mit guter Näherung als gleich anzusehen und der die Kraftverhältnisse zwischen den Molekülen im festen und flüssigen Kondensat beschreibende Potentialverlauf ist für verschiedene Isotope derselbe, da er ja nur von der Elektronenanordnung im Molekül und nicht von der Molekülmasse abhängt.

4. Aus demselben Grunde bilden die verschiedenen isotopen Methane eine weitere natürliche Gruppe, wie ein Blick auf Abb. 5 und Tabelle 15 lehrt. Leider ist das Material hier noch lückenhaft, da die Beschaffung von reinem CH_2D_2 und CHD_3 in größeren Mengen auf erhebliche Schwierigkeiten stößt. Die Schmelzkurven der drei gemessenen Methane laufen fast parallel und die Tabelle 15 zeigt, daß die Anfangsneigung nur wenig verschieden ist. Sie ist um so größer, je tiefer der Schmelzpunkt liegt. Daraus ergibt sich, daß die Kurven etwas divergieren, während bei den Wasserstoffisotopen innerhalb der Meßgenauigkeit, wenigstens bei niedrigen Drucken, ein paralleler Verlauf festgestellt wurde.

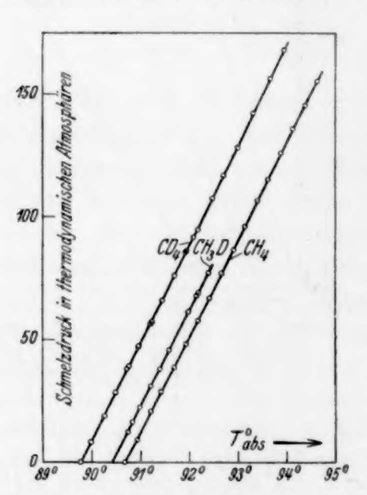


Abb. 5. Schmelzkurven der Methane CD_4, CH_3D und CH_4.

Nimmt man an, daß so wie bei den Wasserstoffisotopen der Quotient aus Flüssigkeits- und Festkörpervolumen für alle Methane konstant ist, was aus Analogiegründen zu erwarten ist, so lassen sich die noch unbekannten Volumina am Schmelzpunkt für die D-substituierten Methane abschätzen. Die so erhaltenen Werte, denen man freilich keine allzu große Bedeutung beimessen darf, sind in der Tabelle 15 eingeklammert angegeben.

5. Für die übrigen Gase können wir derartige Regelmäßigkeiten im Augenblick nicht aufdecken. Dazu ist das vorhandene Versuchsmaterial noch nicht ausreichend, zumal neuere Werte für die Dichten

der flüssigen Gase fehlen. Es ist zu wünschen, daß diese Lücke möglichst bald ausgefüllt wird. Immerhin werden sich noch einige Gesichtspunkte für diese Frage aus der folgenden Erörterung ergeben.

II. Die stereometrischen Verhältnisse und ihr Einfluß auf die Größe des Volumensprunges am Schmelzpunkt.

1. Die moderne Betrachtungsweise der Kristallstruktur hat einen Teil ihrer Erfolge einigen wenigen Grundannahmen zu verdanken. Nach diesen hängt der Bau eines Kristalls von den Mengenverhältnissen, dem Größenverhältnis und der Polarisierbarkeit der Gitterbestandteile ab. Durch Berücksichtigung dieser drei Eigenschaften läßt sich tatsächlich das Auftreten bestimmter Gittertypen voraussagen und die Erscheinung der Polymorphie qualitativ deuten.

Dabei darf nicht übersehen werden, daß diese Leistungen trotz einer starken Vergröberung der tatsächlichen Verhältnisse erzielt worden sind. Dies gilt besonders für die Annahme eines bestimmten Durchmessers für einen Gitterbaustein. Denn aus quantenmechanischen Gründen nimmt die Ladungsdichte der äußeren Elektronen exponentiell ab, so daß eine scharfe Grenze für den Durchmesser eines Atoms oder Moleküls gar nicht angegeben werden kann. Offenbar ist es aber statthaft, die Größe eines Atoms oder Moleküls durch eine Wirkungssphäre zu charakterisieren, wobei es zunächst durchaus überraschend ist, daß dieselbe einen für jeden Gitterbaustein recht konstanten Wert besitzt und von der Natur des mit ihm in Wechselwirkung tretenden Liganden ziemlich unabhängig zu sein scheint.

2. Merkwürdigerweise hat man eine Übertragung der für die Kristallstruktur so fruchtbaren Überlegungen auf den Schmelzvorgang kaum vorgenommen. Dieser Schritt erscheint durchaus erfolgversprechend zu sein, und mit einem Versuch in dieser Richtung wollen wir die vorliegende Arbeit abschließen. Dazu beschränken wir uns auf einatomige Substanzen, die Edelgase, und machen folgende Voraussetzungen:

1. Die Wirkungssphäre werde durch eine Kugel dargestellt und habe im festen und flüssigen Zustand dieselbe Größe.
2. Am Schmelzpunkt sollen sich die Wirkungssphären im Kristall entsprechend der LINDEMANNschen Vorstellung eben berühren.

Es macht keine Schwierigkeit, die mittlere Raumfüllung eines Edelgasatoms im Festkörper am Schmelzpunkt zu berechnen. Da diese im kubisch flächenzentrierten Gitter kristallisieren, sind in

einer Elementarzelle vier Atome und die Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt $2\,r\sqrt{2}$, wenn mit r der Radius der Wirkungssphäre eines Atoms bezeichnet ist. Das Molvolumen des festen Edelgases beträgt dann

$$v_{\text{fest}} = 4\sqrt{2}\,r^3 N_L.$$

3. Viel schwieriger ist die Angabe des Platzbedarfes, den das Edelgasatom bei derselben Temperatur im flüssigen Zustande hat. Diese Schwierigkeit ist grundsätzlicher Art und kommt einem dann am stärksten zum Bewußtsein, wenn man sich die gegenseitige Lage und Bewegung der Atome in einer Flüssigkeit vorzustellen versucht. Während die Abzählung der Atome in einem gegebenen Volumen im Kristall wegen des über größere Entfernungen hin herrschenden Ordnungszustandes ohne weiteres gelingt, vereitelt der für die Flüssigkeit charakteristische Unordnungszustand im ganzen eine entsprechende Rechnung. Deshalb laufen alle neueren Versuche zur Beschreibung des flüssigen Zustandes auf eine statistische Erfassung des Unordnungseffektes heraus.

Dabei darf nicht die Tatsache übersehen werden, daß in jeder Flüssigkeit doch eine „Quasiordnung" angestrebt wird, wie Keesom, Debye und andere gezeigt haben[1]). Die Atome versuchen auch in der Flüssigkeit den verfügbaren Raum möglichst gut auszufüllen und schließen etwaige während der Wärmebewegung frei werdende Lücken sogleich wieder. Im Gegensatz zum Kristall, in dem eine Fernordnung herrscht, kann in der Flüssigkeit allerdings nur eine Nahordnung auftreten. An Stellen, an denen sich gerade einige Atome zusammendrängen, werden diese vorübergehend einen Ausschnitt aus einer dichtesten Kugelpackung bilden, die aber stets so beschaffen ist, daß die gegenseitige Verschiebbarkeit in einer Richtung immer beibehalten wird. Gerade diesen Umstand und die Tendenz der besten Raumerfüllung machen wir uns für die weitere Überlegung zunutze.

Dazu betrachten wir einige Atome, deren Schwerpunkte in einer Ebene liegen, in der sie sich zudem frei bewegen können. Senkrecht durch diese Ebene soll nun ein Atom durchtreten können, ohne daß es durch die in der Ebene befindlichen Atome gehindert wird, und ohne daß das zwischen diesen notwendige Loch größer als unbedingt erforderlich gemacht wird. Man sieht an Abb. 6 ohne

[1]) Siehe z. B.: W. Kast und H. A. Stuart, Physik. Z. 40 (1939) 714.

weiteres, daß diese Bedingungen gerade dann am besten erfüllt sind, wenn das die Ebene durchstoßende schraffiert gezeichnete Atom im Augenblick des Durchtrittes von sechs Nachbarn regelmäßig umgeben ist. Weniger als sechs Atome lassen kein genügend großes Loch zwischen sich frei, während bei *mehr* als sechs Atomen die Öffnung unnötig groß ausfällt. Jede andere Anordnung der Atomschwerpunkte, als an den Ecken des regulären Sechseckes ist sicher ungünstiger, da dann die verbleibende Öffnung entweder zu klein oder, falls die Atome sich teilweise nicht mehr berühren, zu groß ausfällt. Der auf das durchtretende Atom entfallende Querschnitt ist damit durch das umbeschriebene reguläre Sechseck gegeben, da von dem zwischen je drei Atomen befindlichen Zwickel auf ein Atom der dritte Teil entfällt.

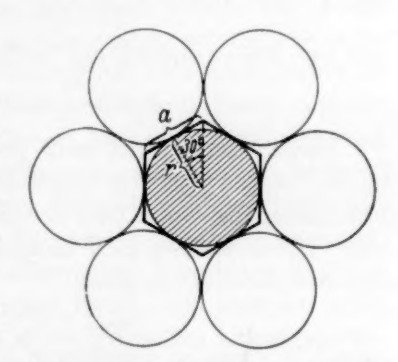


Abb. 6. Zur Erläuterung der einatomigen Modellflüssigkeit.

Das wesentliche Ergebnis der voranstehenden Überlegung besagt also, daß jedem einzelnen Atom *mindestens* ein Querschnitt zur Verfügung stehen muß, der einem umbeschriebenen regulären Sechseck entspricht, damit sein Schwerpunkt eine *endliche* Strecke in der Flüssigkeit diffundieren kann und nicht nur unter dem Einfluß der Kraftfelder der Nachbarmoleküle hin- und herschwingt. Größere Querschnitte werden der Bewegung nicht hinderlich sein, sondern sich im Gegenteil so auswirken, daß die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen herabgesetzt wird. Damit dürfte die Abnahme der Zähigkeit zusammenhängen, die bei allen normalen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur und entsprechend abnehmender Dichte beobachtet wird. Kleinere Querschnitte sind dagegen unmöglich, da dann die ohnehin stark behinderte *fortschreitende* Bewegung des Atoms ganz aufhören muß.

Es fragt sich, welchem physikalischen Zustand in einer Flüssigkeit unser Modell entspricht, wenn gerade im Mittel der Wirkungssphäre eines jeden Atoms der fragliche Minimalquerschnitt zur Verfügung steht. Es ist klar, daß dieser Zustand unmittelbar vor der Erstarrung der Flüssigkeit erreicht wird. Die zugehörige Temperatur wird allerdings nicht die Tripelpunktstemperatur sein, sondern

tiefer liegen, da sich ja jede Flüssigkeit unterkühlen läßt. Tatsächlich lassen sich auch die reinen flüssigen Edelgase um einige Zehntel Grade unterkühlen, wie wir bei unseren Versuchen gefunden haben; die wahre Unterkühlbarkeit wird natürlich noch größer sein. Unser Modell entspricht daher am ehesten einer unterkühlten einatomigen Flüssigkeit in dem Augenblick, bevor sie in den Glaszustand übergeht.

In erster Näherung werden wir keinen großen Fehler begehen, wenn wir für den Tripelpunkt das Volumen der Modellflüssigkeit benutzen. Dieses läßt sich nun an Hand von Abb. 6 ohne weiteres angeben. Bezeichnet man die Länge der Sechseckseite mit a, so ist, wie das gestrichelt eingezeichnete Dreieck zeigt

$$a = 2\,r\,\mathrm{tg}\,30°$$

und der Flächeninhalt des Sechseckes

$$F = 6 \cdot \frac{a}{2}\,r = 6\,r^2\,\mathrm{tg}\,30° = 2\sqrt{3}\,r^2.$$

Dieser Querschnitt muß jedem Atom der Flüssigkeit zur Verfügung stehen; das ist dimensionsmäßig dann der Fall, wenn das Einzelatom sich im Mittel in einem Volumen von der Größe $F^{3/2}$ aufhält. Damit werden die Flüssigkeitseigenschaften an das Vorhandensein des Mindestvolumens

$$v_{\text{flüssig}} = F^{3/2} N_L = 2^{3/2} \cdot 3^{3/4}\, r^3 N_L$$

geknüpft. Das so festgelegte Flüssigkeitsvolumen wird nach dem oben gesagten für eine etwas tiefere Temperatur als den Tripelpunkt charakteristisch sein und daher etwas kleiner als das Volumen am Schmelzpunkt ausfallen.

Für das Verhältnis der Molvolumina am Schmelzpunkt ergibt sich also

$$\frac{v_{\text{flüssig}}}{v_{\text{fest}}} = \frac{2^{3/2} \cdot 3^{3/4} \cdot r^3 N_L}{4 \cdot \sqrt{2} \cdot r^3 N_L} = 1{\cdot}14_0.$$

Es ist bemerkenswert, daß wir für die Edelgase diesen Volumenquotienten im Mittel zu $1{\cdot}14_9$ gefunden haben, was in ausreichender Übereinstimmung mit dem soeben abgeleiteten Werte steht.

Wir halten es für unwahrscheinlich, daß die zwischen unserer Überlegung und dem Experiment gefundene Übereinstimmung auf einem Zufall beruht. Gerade bei den Edelgasen müssen die Voraussetzungen für die Modellflüssigkeit gut zutreffen. Der Potentialverlauf wird hier selbst auf kleine Entfernungen durch ein kugelsymmetrisches Feld zu idealisieren sein. Bei allen übrigen Gasen sind die Verhältnisse dagegen komplizierter.

4. So ist es auffallend, daß der Volumenquotient für die Wasserstoffisotope nur $1{\cdot}12_5$ beträgt und hinter dem Wert für das Edelgasmodell merklich zurückbleibt. Wasserstoff kristallisiert nach KEESOM in hexagonal dichtester Kugelpackung, einem Gittertyp, der dieselbe Raumerfüllung wie das kubischflächenzentrierte Gitter aufweist. Man ist es gewöhnt, das Wasserstoffmolekül als kugelförmig anzusehen. Im Sinne dieser Anschauung sollte also der Volumenquotient beim Wasserstoff ebenso groß wie bei den Edelgasen ausfallen, während er tatsächlich kleiner ist. Für dieses Verhalten gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten. Entweder entspricht das H_2-Gitter nicht streng der dichtesten Packung oder die Gestalt des Moleküls ist nicht genau kugelförmig. Das erste Argument könnte nur durch neue Versuche erhärtet werden. Was das zweite anlangt, so wäre die wellenmechanisch berechnete Verteilung der Elektronendichte im H_2-Molekül mit einem zweiachsigen Rotationsellipsoid, dessen Achsenverhältnis um 5 bis 10% von der Einheit abweicht, durchaus noch verträglich. Man käme zu der Anschauung, daß ein „zu kleines" Volumen einer Flüssigkeit durch eine ellipsoidale Molekülstruktur, die ein leichteres Vorbeigleiten der Moleküle aneinander gestattet, bedingt sein kann. Wenn man die allgemeine Berechtigung dieser Auffassung bei Molekülen von länglicher Form auch zugeben wird, so ist sie doch gerade beim Wasserstoff einigermaßen unwahrscheinlich. Infolge der Nullpunktrotation, die auch für den Parawasserstoff anzunehmen ist und deren Frequenz gegenüber der Stoßzahl in der Flüssigkeit sicher groß ist, sollte die ellipsoidale Gestalt der H_2-Molekel verwischt werden. Im Einklang damit steht die Beobachtung, daß flüssiger Ortho- und Parawasserstoff bis auf etwa 0·5% das gleiche Volumen haben; danach spielt die Anregung des ersten Rotationsquants für das Volumen jedenfalls keine besondere Rolle. So bleibt die Abweichung des Volumenquotienten von dem für die Edelgase berechneten und gefundenen Werte beim Wasserstoff zur Zeit noch ungeklärt. Es ist übrigens bemerkenswert, daß der Quotient von dem Absolutwert der Nullpunktsenergie offenbar unabhängig ist.

Noch verwickelter liegen die Verhältnisse beim Methan. Hier beträgt der Volumenquotient nur 1·087. Im Methangitter sind nach MOOY und KEESOM die Kohlenstoffatome in einer kubischflächenzentrierten Anordnung untergebracht, die aber nicht genau der dichtesten Packung entsprechen soll. Damit wird die Verkleinerung des Volumenquotienten qualitativ erklärt. Sicher spielt aber noch

die tetraedrische Abweichung des Methans von der Kugelgestalt eine Rolle. Die Methanmoleküle können in der Flüssigkeit Platz sparen, wenn sie bei ihrer Bewegung wie räumliche Zahnräder ineinandergreifen. Unveröffentlichte Beobachtungen von uns geben Anhaltspunkte, daß das Pseudoedelgas Methan im flüssigen Zustande hinsichtlich seiner Oberflächenspannung und Zähigkeit sich keineswegs so wie die Edelgase verhält; so ist z. B. seine Oberflächenspannung erheblich größer als die des Argons oder Kryptons. Ähnlich ist es beim Phosphorwasserstoff, der den auffallend kleinen Quotienten 1·055 zeigt. Diese Verhältnisse deuten eine Verstärkung der Wechselwirkung benachbarter Moleküle an, die man auch als eine partielle Assoziation beschreiben kann.

Die Assoziation muß sich im allgemeinen dahin auswirken, daß die Struktur der Flüssigkeit durch das Auftreten verschiedener Molekülgrößen, die miteinander im dynamischen Gleichgewicht stehen, komplizierter ist, als es dem einfachen Kugelmodell entspricht. Infolge der Assoziation muß das Volumen der Flüssigkeit um so mehr dem des Festkörpers zustreben, je größer der Assoziationsgrad ist. Der Volumensprung am Schmelzpunkt wird bei solchen Flüssigkeiten kleiner ausfallen, als ihn die voranstehende Rechnung liefert. Tatsächlich werden bei den Metallen, deren Atome ja auch im geschmolzenen Zustand durch das Elektronengas gekoppelt sind, stets kleinere Werte für den Volumenquotienten beobachtet, als die Rechnung ergibt. Für die Alkalimetalle, die kubisch-raumzentrierte Gitter bilden, sollte das Verhältnis

$$\frac{v_{\text{flüssig}}}{v_{\text{fest}}} = \frac{2^{3/2} \cdot 3^{3/4} \cdot 3^{3/2} \cdot r^3 N_L}{4^{5/2} r^3 N_L} = 1{\cdot}047$$

gefunden werden, während BRIDGMAN Werte angibt, die etwa bei 1·027 liegen.

Zunehmende Schwarmbildung ist auch mit steigendem Druck zu erwarten, wodurch die normalerweise beobachtete Abnahme des Volumenquotienten längs der Schmelzkurve ihre qualitative Deutung findet; nach BRIDGMAN fällt für Argon bei 4000 Atm. der Quotient auf etwa 1·04. Für die zunehmende Assoziation durch Drucksteigerung, ähnlich wie durch Temperatursenkung, spricht übrigens deutlich das Verhalten der Viscosität. Die ausnahmslos mit steigendem Druck beobachtete Zähigkeitszunahme wird durch die stärkere gegenseitige Behinderung der Molekülaggregate etwa durch Kettenbildung

gegenüber der nichtassoziierten ungedrückten Flüssigkeit zwanglos erklärt.

5. Seltener sind die Fälle, in denen ein größerer Volumenquotient als 1·140 gefunden wird. Dieser Effekt kann durch eine Änderung der Zahl der angeregten Freiheitsgrade beim Schmelzen vorkommen, wodurch das Molekül im flüssigen eine andere „wirksame Konfiguration“ als im festen Zustand erhält. Gewöhnlich wird man mit einer Zunahme der Freiheitsgrade beim Auftauen zu rechnen haben. Flüssiges Kohlendioxyd beispielsweise besitzt am Schmelzpunkt einen Wert für die Molwärme bei konstantem Volumen $C_v = 10{\cdot}2$ cal, der der Schwerpunktsbewegung und der „ungehinderten“ Rotationsschwingung des Gesamtmoleküls entspricht[1]). Demnach kommt dem Molekül in der Flüssigkeit annähernd Kugelsymmetrie zu, während es an sich bekanntlich Stäbchenform besitzt. Da nach dem Verlauf der Molwärme des festen Kohlendioxyds eine Rotation im Gitter nicht vorliegt, wird man aus sterischen Gründen einen besonders großen Volumensprung beim Schmelzen erwarten. Das trifft auch tatsächlich zu; für den Schmelzpunkt ergibt sich das Molvolumen des Kohlendioxyds $v_{\text{flüssig}} = 35{\cdot}2\ \text{cm}^3$ und $v_{\text{fest}} = 28{\cdot}2\ \text{cm}^3$, woraus für den Volumenquotienten der ungewöhnlich große Wert 1·25 folgt. Darnach ist die relative Volumenzunahme beim Schmelzen bei CO_2 um 70% größer als bei den Edelgasen.

Entsprechende Verhältnisse hat man beim Stickoxydul zu erwarten. Leider wurde die Durchführung von Versuchen hier durch äußere Umstände unterbrochen. Aber die bei den Vorbereitungen zu den Messungen von uns gemachten Beobachtungen wiesen alle auf einen abnorm großen Volumensprung für den Schmelzvorgang hin. Insbesondere trat bei nicht ganz vorsichtigem Arbeiten sehr leicht ein Springen der mit festem Stickoxydul gefüllten Ausfriertaschen ein. Ähnliche Verhältnisse dürften bei allen gestreckt gebauten Verbindungen vorliegen, soweit ihre Rotationsfreiheitsgrade am Schmelzpunkt auftauen.

6. Die beim Schmelzen auftretende Volumenänderung geht Hand in Hand mit einer sprunghaften Zunahme der potentiellen und kinetischen Energie der Gitterbestandteile. Man wird also die größere Schmelzwärme beim größeren Volumensprung erwarten, was

[1]) Siehe z. B.: Handbuch d. Experimentalphysik, Bd. VIII, Teil 1. Energie und Wärmeinhalt. S. 349.

sich in der Tat in der Reihe der Edelgase feststellen läßt[1]). Richtiger ist es, wieder die prozentuale Volumenänderung mit der Größe der Schmelzentropie zu vergleichen (Tabelle 16). Dann ist man überrascht, wie weitgehend der Parallelismus zwischen der thermischen und der calorischen Zustandsgröße ist. Es müßte eine dankbare Aufgabe für die experimentelle Forschung sein, den hier aufgezeigten Zusammenhang an einem möglichst umfassenden Material zu prüfen; sicherlich ergeben sich dann entsprechende Verhältnisse auch bei Ionengittern und anderen Verbindungstypen.

Tabelle 16. Parallelismus zwischen prozentualem Volumensprung und Schmelzentropie.

	Schmelzentropie L_e/T_e	Prozentuale Volumenänderung $\left(\frac{v_{\text{flüssig}}}{v_{\text{fest}}} - 1\right) \cdot 100$
CO_2	10·2	25
X	3·40	15·1
Kr	3·36	15·1
A	3·35	14·4
Ne	3·26	15·3
CH_4	2·47	8·7
PH_3	1·92	5·5
Rb	1·77	$2{\cdot}8_4$
Na	1·71	$2{\cdot}7_1$
Cs	1·69	$2{\cdot}5_6$
K	1·50	$2{\cdot}3_1$

7. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das beschriebene Flüssigkeitsmodell für die Edelgase die Größe des beobachteten Volumensprunges am Schmelzpunkt gut wiedergibt. Bei anderen Elementen treten teils durch sterische Effekte und Assoziation, teils durch das Auftauen neuer Freiheitsgrade beim Schmelzen Komplikationen ein, durch die der Volumensprung teils verkleinert, teils vergrößert werden kann. Parallel mit der Größe des Volumensprunges ändert sich die Schmelzentropie. Gelingt es einmal, die hier aufgezeigten Regelmäßigkeiten bis ins einzelne quantitativ zu erklären, so wird man eine Theorie der Flüssigkeiten von einer inneren Geschlossenheit haben, deren Schönheit nicht zuletzt darin

[1]) K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459.

bestehen dürfte, daß das makroskopisch beobachtbare thermische und calorische Verhalten des Stoffes eindeutig auf seine molekularen Eigenschaften zurückgeführt ist.

Die Durchführung der voranstehenden Arbeit wurde einem von uns durch ein Notstipendium der I. G. Farbenindustrie ermöglicht, wofür wir unseren herzlichen Dank aussprechen. Die Firma Linde unterstützte dankenswerterweise die Untersuchung durch die kostenlose Überlassung von flüssiger Luft und von Argon, Krypton und Xenon. Zu vielem Dank sind wir ferner Herrn Mechanikermeister E. Holz verpflichtet, der die Druck- und Meßapparatur für uns gebaut hat.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität München.

Über instabile Grenzflächenlösungen.

Von

H. Dunken.

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Universität Halle-Wittenberg.)

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 27. 2. 40.)

Es werden die Bedingungen für die Entstehung von Grenzflächenlösungen untersucht und die Bildung von unstabilen Grenzflächenlösungen experimentell nachgewiesen.

Bei gegebenen äußeren Bedingungen entscheiden die Gestalt und das Kraftfeld der Moleküle über das Zustandekommen einer Lösung. Energetisch ergibt sich die Lösungswärme als Differenz von Solvatationswärme und Verdampfungswärme. Im einzelnen Fall läßt sich jeder der beiden Anteile aus den Moleküleigenschaften ableiten[1]. Bei Molekülen mit sehr unsymmetrischem Kraftfeld, d. h. bei Molekülen, deren Teile in verschieden starke Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen treten, fällt die Energiebilanz für die einzelnen Molekülteile hinsichtlich ihrer Lösungswärme verschieden aus. Da sich eine Lösung nur dann bildet, wenn die Lösungswärme positiv (oder schwach negativ) ist, nie aber, wenn die Lösungswärme stark negativ ausfallen würde, so ergeben sich verschiedene Löslichkeiten für die Teile eines solchen Moleküles mit stark unsymmetrischem Kraftfeld. So ist es zu verstehen, daß sich in der homologen Reihe der aliphatischen Carbonsäuren die niederen Glieder gut in Wasser lösen, die mittleren in der Oberfläche des Wassers angereichert sind (Traubesche Regel) und die langkettigen Fettsäuren nur noch an der Oberfläche des Wassers gelöst sind. Für die Bildung einer Oberflächenlösung sind also die Kräfte des gesamten Moleküls verantwortlich: z. B. bei einer langkettigen Fettsäure löst sich die Carboxylgruppe im Wasser, die Kohlenwasserstoffkette löst sich nicht im Wasser, das ganze Molekül daher am Wasser. Aus der Bedingung für die Bildung einer Oberflächenlösung ergibt sich ohne weiteres, daß Moleküle nur in Höhe einer einzigen oder sehr weniger

[1]) K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 1.

Schichten am Wasser gelöst sein können, eine Oberflächenlösung also eigentlich nur aus den zwei aneinander gelösten Molekülschichten besteht. Für die Unterschiede in den Eigenschaften von Oberflächenlösungen verschiedener Moleküle sind bei Gleichartigkeit der im Wasser gelösten Teile die Unterschiede der nicht am Wasser gebundenen Molekülteile verantwortlich. Die Kräfte zwischen den unlöslichen Molekülteilen können so groß sein, daß die Moleküle nicht frei beweglich sind. Die Oberflächenlösung ist dann fest und sie bildet nach MARCELIN[1]) einen molekularen Lack, der in Schollen auf der Oberfläche des Wassers bewegt werden kann. Oder sie kann abgehoben werden und das Wasser bildet dann eine mono- oder wenig-molekulare Schicht an dem molekularen Lack, die dann auf diesem haftet. Das Bestehen eines molekularen Lackes z. B. von Stearinsäure an Wasser fordert also unbedingt das Bestehen von durch Wasser benetzbarer Stearinsäure. Denn eine Oberflächenlösung ist immer nur zwei Schichten der beteiligten Moleküle dick, in ihrem Bestehen aber von der weiteren Ausdehnung in Richtung senkrecht zur Ebene der Oberflächenlösung der beteiligten Stoffe unabhängig. Eine rohe Abschätzung der Kräfte zwischen den ungelösten Molekülteilen, also bei Fettsäuren zwischen den Kohlenwasserstoffresten, erhält man, wenn man die Temperaturabhängigkeit des Spreitungsdruckes[2]) untersucht, also des zweidimensionalen seitlichen oder Oberflächendruckes, den die Moleküle einer Oberflächenlösung auf eine zweidimensionale Wandung ausüben und der in dyn/cm gemessen wird, also die Dimension einer Oberflächenspannung hat. Nach ADAM und JESSOP[3]) ist unterhalb des Schmelzpunktes einer als molekularer Lack vorliegenden Substanz deren Spreitungsdruck direkt proportional der Temperatur. Es läßt sich für jede Substanz eine Temperatur messen oder extrapolieren, bei welcher der Spreitungsdruck gleich Null wird, d. h. bei welcher keine Moleküle mehr ausreichende kinetische Energie besitzen, um sich aus dem Verband des Lackes zu entfernen. Diese als Spreitungspunkt zu bezeichnende Temperatur ist nun, wie Tabelle 1 zeigt, annähernd gleich dem Schmelzpunkt des jeweils um ein Kohlenstoffatom ärmeren Kohlenwasserstoffes oder des dem Kohlenwasserstoffrest einer Fettsäure entsprechenden Kohlenwasserstoffes.

---

[1]) A. MARCELIN, Oberflächenlösungen. Leipzig 1933. [2]) Diese Bezeichnung wurde von R. BRILL, Z. Elektrochem. **44** (1938) 459 geprägt. [3]) ADAM und JESSOP, Proc. Roy. Soc. London (A) **110** (1926) 441.

Tabelle 1.
Schmelz- und Spreitungspunkte einiger Säuren und Kohlenwasserstoffe

Säure	Formel	Schmelz-punkt	Spreitungs-punkt	Schmelz-punkt	Kohlen-wasserstoff
Undecyl	$CH_3(CH_2)_9COOH$	28·5	−40	−32	$C_{10}H_{22}$
Laurin	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	43·5	−18	−26·5	$C_{11}H_{24}$
Myristin	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	53·8	0	− 6·2	$C_{13}H_{28}$
Pentadecyl	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$	51·0	− 6·7	− 5·5	$C_{14}H_{30}$
Palmitin	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	62·0	+ 5·6	+10	$C_{15}H_{32}$
Stearin	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69·2	+17	+22·5	$C_{17}H_{36}$

D. h., daß zum Beweglichwerden eines Moleküls einer als Oberflächenlösung vorliegenden Substanz die gleiche Energie notwendig ist, wie sie ein Molekül des um ein C-Atom ärmeren Kohlenwasserstoffes bei dessen Schmelzpunkt besitzt.

Die Moleküle eines molekularen Lackes können nicht nur durch Erhöhung der Temperatur freie Beweglichkeit an der Oberfläche des Wasser bekommen, sondern auch dadurch, daß die im Wasser unlöslichen Molekülenden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden und damit in ihrem seitlichen Zusammenhalt gelockert werden. Wir haben dann den allgemeineren Fall einer Grenzflächenlösung. Es müßte sich also von einem Stoff unterhalb seines Spreitungspunktes spontan eine Grenzflächenlösung bilden können. Das ist in der Tat der Fall: in der Grenzfläche von Wasser und Hexan, um nur ein Beispiel zu nennen, bilden sich spontan Grenzflächenlösungen von Stearinsäure und Palmitinsäure bei Temperaturen unterhalb ihrer Spreitungspunkte. Der Nachweis von Grenzflächenlösungen erfolgt entsprechend wie der von Oberflächenlösungen. Zur Bildung einer Grenzflächenlösung ist es also notwendig, daß die Moleküle eines Stoffes mit je einem Teil in den aneinandergrenzenden Flüssigkeiten löslich sind. Andererseits ist eine Grenzflächenlösung als Sonderfall der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten anzusehen. Ein Stoff kann in beiden Flüssigkeiten löslich sein. Das Verhältnis der Konzentrationen wird dabei durch das Verhältnis der Löslichkeiten geregelt. Bei verschwindender Löslichkeit in einer der beiden Phasen ist der Stoff nur noch in der anderen Phase gelöst. Bei Unlöslichkeit in beiden Phasen können die Moleküle eines Stoffes immer noch mit ihren Teilen in beiden Flüssigkeiten löslich sein, und sie werden dann immer noch eine Grenzflächenlösung bilden. Das gilt aber nur für das endgültig eingestellte Gleichgewicht

der Verteilung. Es konnte nämlich nachgewiesen werden, daß auch im Falle der Löslichkeit in einer der beiden Phasen ein Stoff sich erst in der Grenzfläche auflöst und aus dieser instabilen Grenzflächenlösung in das Innere der ihn lösenden Flüssigkeit geht.

Es kann zunächst qualitativ-anschaulich gezeigt werden, daß Stearinsäure sich trotz ihrer Löslichkeit in Hexan erst in der Grenzfläche Wasser | Hexan löst, wenn man die dem „Kampfertanz" entsprechenden Bewegungsvorgänge beim Einbringen der Stearinsäure in die Grenzfläche oder das Zurückweichen von Talkumstaub beobachtet. Quantitativ können diese Vorgänge an der Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Systems Wasser | Stearinsäure | Hexan gemessen werden. Die Messung geschah wie folgt: Es wurde eine möglichst von Verunreinigungen freie Grenzfläche Wasser | Hexan

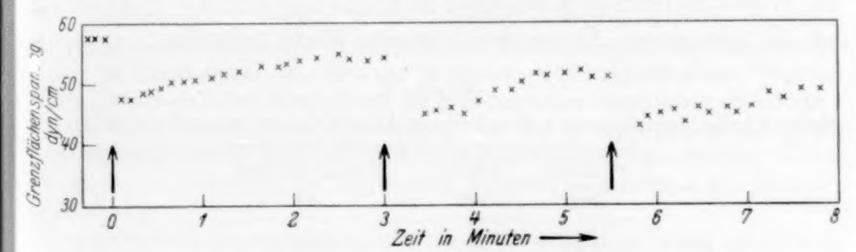


Abb. 1. Grenzflächenspannungen von Wasser | Stearinsäure | Hexan.

hergestellt und die Grenzflächenspannung gemessen. Die Grenzflächenspannung wurde nach der Abreißmethode mit einer Torsionswaage und Drahtbügeln nach Lenard gemessen. Es wurde dann etwa 0·1 mg feste Stearinsäure in die Grenzfläche gebracht und in sehr kurzen Zeitabständen die Grenzflächenspannung gemessen. Mit zwei Beobachtern konnte die Grenzflächenspannung in Abständen von etwa 5 Sekunden gemessen werden. Dabei ergibt sich, wie Abb. 1 zeigt, ein starkes Absinken der Grenzflächenspannung kurz nach dem Einbringen der Säure in die Grenzfläche (Pfeile in der Figur) und ein nachfolgendes Ansteigen der Grenzflächenspannung auf den Gleichgewichtswert der Grenzflächenspannung der betreffenden Stearinsäurekonzentration in Hexan. Bei erneuter Zugabe von Säure wird der gleiche zeitliche Verlauf der Grenzflächenspannung beobachtet. Das Ansteigen der Grenzflächenspannung erfolgt gleichzeitig mit dem Verschwinden der in der Grenzfläche enthaltenen Stearinsäure. (Das kann auch daran erkannt werden, daß sich in der mit Talkum eingestäubten

Grenzfläche die durch die Grenzflächenlösung vom Talkum befreite Fläche wieder schließt.) Es löst sich die Stearinsäure erst in der Grenzfläche und aus der Grenzfläche heraus geht sie dann in das überstehende Hexan. Die Geschwindigkeit der Auflösung in die Grenzfläche ist also sehr viel größer als die Geschwindigkeit der Auflösung in das Hexan unmittelbar, und zwar geht bei hinreichender Größe der Grenzfläche alle Stearinsäure erst in die Grenzfläche und dann erst in das Hexan. Das beweist folgender Versuch: in einer sauberen runden Schale aus verzinktem Eisenblech von 0·75 m Durchmesser wurde Wasser mit Hexan überschichtet und die Grenzfläche mit Talkum eingestäubt. Gab man jetzt eine abgewogene Menge Stearinsäure in die Grenzfläche, so bildete sich eine Grenzflächenlösung, deren Ausdehnung ausgemessen wurde. Aus dieser Fläche und der Zahl der in die Grenzfläche gebrachten Moleküle ließ sich der Molekülquerschnitt berechnen. Es wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 2.
Molekülquerschnitte aus der Grenzflächenlösung von Stearinsäure[1]).

Gewicht mg	Fläche cm^3	Fläche/Molekül $Å^2$
0·06	2670	20·4
0·09	4000	17·5
0·10	3930	18·0

Da sich aus diesem Versuch der volle Molekülquerschnitt ergibt, ist damit erwiesen, daß sich die Stearinsäure als monomolekulare Schicht in der Grenzfläche ausbreitet. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Schicht ist so groß, daß erst alle Säure in der Grenzfläche in Lösung geht.

Diese Tatsache ist noch in anderer Hinsicht von Bedeutung: Gibt man gleiche Mengen Stearinsäure in je ein Gefäß mit Hexan und mit Hexan, dem Wasser unterschichtet wurde, so löst sich in letzterem die Säure schneller als in dem nur mit Hexan beschicktem Gefäß. D. h. nichts anderes, als daß die Grenzfläche Wasser/Hexan die Lösungsgeschwindigkeit beschleunigt, also als Katalysator wirkt für die als einfachste chemische Reaktion aufzufassende Bildung einer Lösung.

[1]) Röntgenographisch hat MÜLLER, J. chem. Soc. London **123** (1923) 2043 den Querschnitt der Stearinsäure zu 18·2 $Å^2$ bestimmt.

Die Komplexität des Phosphorpentoxyds. III.

Das Auftreten von zwei flüssigen Phasen.

Von

A. Smits.

Nach Versuchen mit Fräulein E. P. Steyn Parvé, die mit P. G. Meerman und H. C. J. de Decker zu Ende geführt wurden.

(Mit 14 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 29. 1. 40.)

Weil es damals keine andere Erklärungsmöglichkeit für die höchst eigentümliche Lage der Sublimationslinie der metastabilen flüchtigen Form im P_2O_5-System zu geben schien, wurde in der ersten Abhandlung über „Die Komplexität des Phosphorpentoxyds"[1]) versucht, dieses Verhalten zu deuten durch die Annahme, daß die genannte metastabile Form nicht eine Modifikation, sondern eine pseudobinäre Mischkristallphase ist, die nicht in innerem Gleichgewicht steht. Unglücklicherweise schien keine Aussicht auf ein entscheidendes Experiment zu bestehen, weil die Geschwindigkeit der Umwandlung von der metastabilen in die stabile Form oberhalb 400° so groß geworden ist, daß es wohl eine unausführbare Arbeit sein mußte, das Verhalten der metastabilen Form bei noch höheren Temperaturen zu studieren.

Das Problem war aber viel zu interessant, um es ruhen zu lassen, um so mehr, weil die frühere notgedrungene Annahme bei Fortsetzung der Versuche immer weniger wahrscheinlich wurde.

Um weiter zu kommen, wurde die sogenannte Kapillarmethode angewandt, wobei gefunden wurde, daß die flüchtige Form oberhalb einer gewissen Temperatur vollständig zu einer farblosen klaren Flüssigkeit schmolz, die sich aber nach ein paar Sekunden in eine feste Masse umwandelte. Die niedrigste Temperatur des Bades, in dem die flüchtige Form innerhalb 10 Sekunden vollkommen geschmolzen war, betrug ungefähr 430°. — Nach diesen orientierenden Versuchen, die schon darauf hinwiesen, daß die flüchtige Form eine Modifikation ist, war das Ziel der weiteren Untersuchungen, die Dampfdrucke der geschmolzenen flüchtigen Modifikation bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Das war aber eine äußerst schwierige experimentelle Aufgabe, weil man sich dazu einer Methode würde bedienen müssen, die ermöglicht, den Dampfdruck einer Flüssigkeit während ihres sehr kurzen Lebens von weniger als 10 Sekunden zu bestimmen. Es gelang, einen Apparat zu konstruieren, mit dem in der Tat Dampfdrucke der flüssigen metastabilen Modifikation innerhalb 10 Sekunden bestimmt werden konnten. Es stellte sich heraus, daß in einer log p, $1/T$-Figur die Dampfdrucke von verschiedenen Präparaten eine gerade Linie bildeten. Aus dem Schnittpunkt dieser Dampfdrucklinie mit der schon früher bestimmten Sublimationslinie folgte, daß der Tripelpunkt der metastabilen Modifikation bei 423° und 5 Atm. liegt, während der Tripelpunkt der stabilen Modifika-

[1]) Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 337.

tion bei 580° und 55·5 cm Hg gelegen ist. Es treten hier also zwei flüssige Phasen auf, die bei derselben Temperatur einen stark verschiedenen Dampfdruck besitzen.

Das unäre System von P_2O_5 enthält also nicht nur zwei feste, sondern auch noch zwei flüssige Phasen, wobei nur eine feste und eine flüssige Phase stabil ist. Es wurden also zwei Gruppen von Dampfdrucklinien der metastabilen und der stabilen Modifikation gefunden, die nach den klassischen Anschauungen nicht miteinander im Zusammenhang gebracht werden können, obwohl dieser Zusammenhang natürlich bestehen muß.

Aus der Tatsache, daß die zwei festen Modifikationen des P_2O_5 sich stören lassen, folgt die Komplexität dieser Modifikationen, und daraus folgt wieder, daß das P_2O_5 einem „Pseudosystem" angehört. Aus dem Auftreten von zwei flüssigen Phasen im unären System läßt sich schließen, daß in diesem Pseudosystem die Erscheinung von Entmischung im flüssigen Zustand auftreten muß. Durch Angabe der notwendigen Lage des unären Systems in diesem Pseudosystem tritt der Zusammenhang der zwei genannten Gruppen von Dampfdrucklinien sofort deutlich zutage. So ist dann diese neue Erscheinung durch die Theorie der Komplexität vollkommen erklärt. Zur Verdeutlichung sind schließlich noch ein paar $(P, x)_T$-Durchschnitte zugefügt, indem in der nächsten Abhandlung die P, T, x-Raumdarstellung betrachtet werden wird.

Weiter sind noch die verschiedenen berechneten thermodynamischen Größen, wie z. B. die mol. Sublimationswärmen der festen Phasen und die mol. Verdampfungswärmen der zwei Flüssigkeiten usw. nur kurz besprochen, weil eine nähere Betrachtung später folgt.

1. Es sei daran erinnert, daß SMITS und RUTGERS[1]) und später Fräulein HOEFLAKE und SCHEFFER[2]) eine Lage der Dampfdruckkurven für die zwei verschiedenen festen Aggregatszustände des Phosphorpentoxyds fanden, die vom Standpunkte der klassischen Anschauungen über den Zusammenhang der verschiedenen Modifikationen desselben Stoffes unerklärlich war.

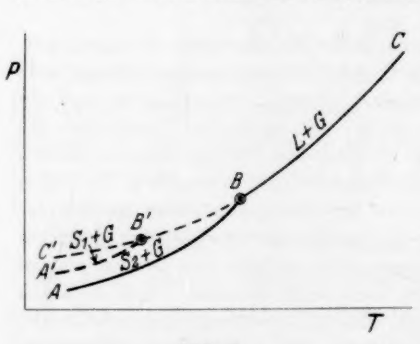


Abb. 1.

Statt einer P, T-Abbildung der Dampfdrucklinien wie Abb. 1 zeigt, wurde nämlich die Abb. 2 gefunden. Wie sich aus Abb. 1 ergibt, tritt aber der Tripelpunkt der metastabilen Modifikation B' dort auf, wo die metastabile Verlängerung der Dampfdruckkurve der flüssigen Phase die Sublimationskurve der metastabilen Modifikation

[1]) SMITS und RUTGERS, J. chem. Soc. London **125** (1924) 2573.

[2]) HOEFLAKE und SCHEFFER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45** (1926) 191.

schneidet, woraus folgt, daß der Dampfdruck und die Temperatur beim Tripelpunkt der metastabilen Modifikation niedriger sein müssen als die entsprechenden Größen der stabilen Modifikation.

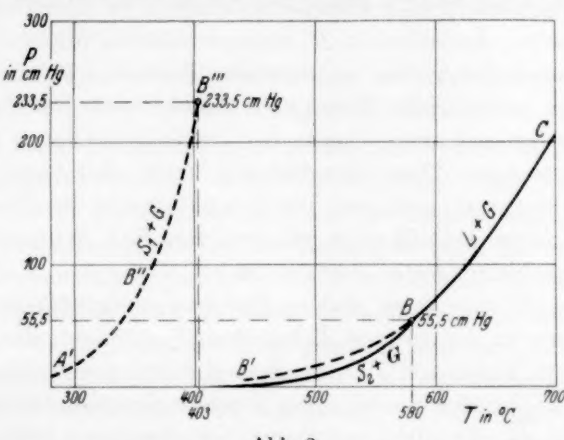


Abb. 2.

Betrachtet man jetzt wieder Abb. 2, so sieht man, daß hier beim P_2O_5 etwas sehr besonderes stattfindet. Verlängert man nämlich die Dampfdrucklinie der flüssigen Phase nach tieferen Temperaturen, so kommt man zu dem Schluß, daß w e n n die Sublimations-

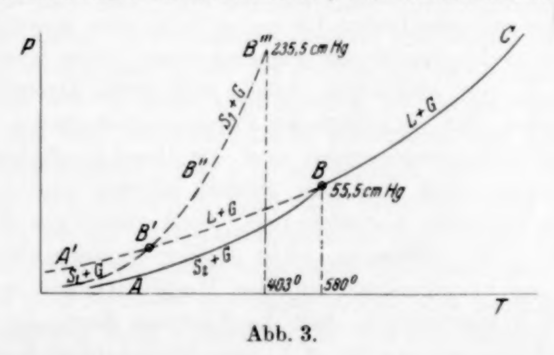


Abb. 3.

linie der metastabilen flüchtigen Modifikation die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit, z. B. wie in Abb. 3 in B' schneidet, dieses sicherlich erst bei sehr tiefer Temperatur würde auftreten können[1]). Aus dem

[1]) Bei näherer Betrachtung dieser Dampfdruckkurven hat sich herausgestellt, daß, wenn eine große Extrapolation gestattet wäre, dieser Punkt bei $-89°$ C und 10^{-16} cm *Hg* liegen würde.

Bestehen eines solchen Schnittpunktes würde folgen, daß die Sublimationslinie der flüchtigen Modifikation, von der jeder Punkt nach $^1/_2$ Stunde Temperaturkonstanz bestimmt wurde, oberhalb der Temperatur des Punktes B' eine Dampfdrucklinie eines überhitzten festen Zustandes wäre, der schon in B' hätte schmelzen müssen. Bei Aufhebung dieses äußerst stark metastabilen Zustandes würde sich dann plötzlich die metastabile Flüssigkeit bilden, und der Dampfdruck würde dann bis auf einen Punkt der Dampfdruckkurve BB' dieser Flüssigkeit sinken. Diese Erscheinung tritt aber, auch vorübergehend, niemals auf, und man bekommt dadurch die Überzeugung, daß die flüchtige Modifikation, die wir von P_2O_5 kennen, sicherlich nicht ein überhitzter fester Zustand ist.

Weil es damals keine andere Erklärungsmöglichkeit zu geben schien, wurde in der vorigen Abhandlung[1]) versucht, das Verhalten der flüchtigen Form von P_2O_5 zu deuten durch die Auffassung, daß diese Form nicht eine Modifikation, sondern eine pseudobinäre Mischkristallphase sei, die nicht in innerem Gleichgewicht steht. Obwohl die damals gegebenen Betrachtungen, von dieser Annahme ausgehend, richtig sind, konnte diese Anschauung den Verfasser nicht lange befriedigen, weil die etwas gezwungene Annahme bei Fortsetzung der Untersuchungen sich als immer weniger wahrscheinlich herausstellte. Zwar zeigten verschiedene Präparate der flüchtigen Form Dampfdruckverschiedenheiten bis zu $\pm 10\%$, aber wenn diese Form nur eine Mischkristallphase des Pseudosystems wäre, und also nicht dem unären System angehörte, würde man große Dampfdruckdifferenzen zwischen den verschiedenen Präparaten erwarten, wenn man z. B. die Destillationstemperatur und die Geschwindigkeit der Destillation änderte, und noch viel größere Effekte würden auftreten müssen nach partieller Abdestillation. Weil aber diese Effekte, obwohl sie bis $\pm 20\%$ betrugen, nicht größer, sondern kleiner waren, als bei Störung verschiedener anderer Modifikationen, wurde es in hohem Maße wahrscheinlich, daß die flüchtige Form des P_2O_5 doch eine Modifikation sein mußte, d. h. eine Mischkristallphase, die sich ins innere Gleichgewicht setzen kann, aber sich deutlich stören läßt, weil die Geschwindigkeit der Einstellung des inneren Gleichgewichtes nicht sehr groß ist. Hierzu kam noch eine andere Überlegung. Nach den Komplexitätsbetrachtungen muß die Zusammensetzung des metastabilen und des stabilen festen Zustandes sehr verschieden sein, so

[1]) Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 337.

daß die Phasenumwandlung, die bei 400° so rasch stattfindet und, wie wir später fanden, schon ab 250° merkbar wird, mit inneren Umsetzungen verbunden sein muß. Auch diese Überlegung weist also darauf hin, daß in der metastabilen festen Phase innere Umsetzungen stattfinden müssen[1]).

Die Resultate der Untersuchungen, die inzwischen angefangen waren, bewiesen die Richtigkeit dieser Ansicht.

2. Um Sicherheit zu erlangen, mußte das Problem aber auf andere Weise angegriffen werden. Wenn die flüchtige Form des P_2O_5 kein überhitzter fester Zustand, sondern eine metastabile Modifikation ist, die sich bei den Temperaturen der Messungen noch unterhalb ihrer Tripelpunktstemperatur befindet, dann mußte diese Modifikation bei höherer Temperatur einen Tripelpunkt besitzen, und dann würde es interessant sein die Lage des Tripelpunktes herauszufinden. Es war von vornherein deutlich, daß dieses ein sehr schwieriges experimentelles Problem sein würde, weil, wie gesagt, die flüchtige Modifikation unter dem katalytischen Einfluß der Glas- bzw. Quarzwände schon bei 250° anfängt, sich in die stabile, wenig flüchtige Modifikation umzusetzen, was sich bei 400° mit ziemlich großer Geschwindigkeit vollzieht.

Es war also notwendig, sich hier einer Methode zu bedienen, die uns in die Lage setzt, den Schmelzpunkt innerhalb weniger Sekunden zu bestimmen. Wir wandten deshalb die Kapillarmethode an. Dazu wurde an das aus Quarz bestehende P_2O_5-Destillationsrohr ein Quarzapparat wie in Abb. 4 angegeben ist, angeschmolzen. Das Gefäß G ist mit dem Seitenrohr LHM verbunden, und diesem Seitenrohr sind zehn Kapillare von 1·1 mm innerem und 1·4 mm äußerem Durchmesser angeschmolzen, fünf nach oben und fünf nach unten gerichtet. Bevor die P_2O_5-Destillation anfing, wurde der Apparat in bekannter Weise in einem trockenen Sauerstoffstrom hoch ausgeglüht, und zwar zunächst das Gefäß G, das dazu anfangs am Boden mit einem engeren Rohr versehen war. Als alle anderen Öffnungen dichtgeschmolzen waren, wurde der Sauerstoffstrom gezwungen, das ganze Gefäß G zu durchstreichen, das dabei hochgeglüht wurde. Dann wurde das engere Rohr am Boden des Gefäßes G abgeschmolzen und der Boden, mittels des Sauerstoffdruckes, rund aufgeblasen. Nachdem

[1]) In der Abhandlung Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 87 wurde dann auch schon von der flüchtigen Modifikation des P_2O_5 gesprochen.

das Seitenrohr LM auf dieselbe Weise hoch ausgeglüht war, wurden auch die zehn Kapillaren, die anfangs die doppelte Länge besaßen, nacheinander geöffnet und ebenfalls im trockenen Sauerstoffstrom möglichst stark erhitzt und dann wieder zugeschmolzen. Nach diesem Ausglühen wurde eine genügende Menge P_2O_5 in das Gefäß G destilliert, während der Sauerstoff durch eine mit dem Ende M verbundene und mit P_2O_5 gefüllte U-Röhre entwich[1]). Die U-Röhre wurde darauf entfernt und M schnell mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Nach Erreichung eines sehr hohen Vakuums wurde bei H abgeschmolzen und die ersten fünf Kapillaren durch Sublimation gefüllt. Als diese gefüllten Kapillaren abgeschmolzen waren, wurde der Apparat umgekehrt, und auch die anderen fünf Kapillaren gefüllt und darauf abgeschmolzen.

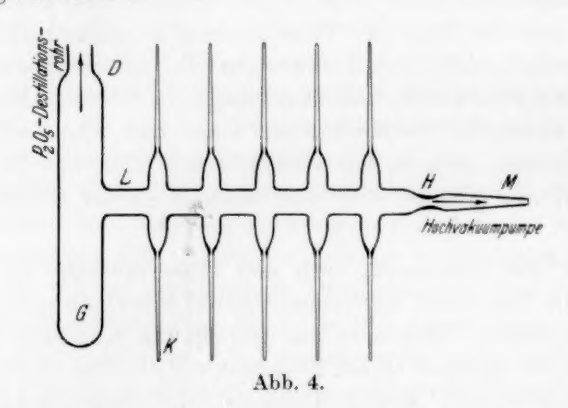


Abb. 4.

Um nun den Schmelzpunkt dieser flüchtigen Modifikation des P_2O_5 zu bestimmen, wurde ein 5 cm weites, schräg aufgestelltes Reagenzrohr mit einer flüssigen Mischung von $KNO_3 + NaNO_2$ gefüllt. Diese Flüssigkeit konnte bei Erhitzung von der Seite, wodurch eine genügende Rührung entstand, auf verschiedenen Temperaturen ziemlich gut konstant gehalten werden.

Die gut kontrollierte Methode bestand nun darin, daß man die niedrigste Temperatur des Bades ermittelte, bei der der Inhalt einer eingeführten Kapillare innerhalb 10 Sekunden vollständig schmolz. Obwohl anfangs, wegen der zu dichten Packung, viele Kapillaren sprangen, bevor eine Schmelzung eingetreten war, wurde

[1]) Hierbei muß bemerkt werden, daß die höchsten Forderungen an die Reinheit des destillierten P_2O_5 zu stellen sind.

schließlich nach Lossublimieren des Stoffes von der Wand eine Reihe guter Resultate erhalten. Wir konstatierten, daß die flüchtige Modifikation oberhalb einer gewissen Temperatur vollständig zu einer farblosen klaren Flüssigkeit schmolz, um danach plötzlich in die feste stabile Modifikation überzugehen. Es stellte sich dabei heraus, daß die niedrigste Temperatur des Bades, in dem die flüchtige Modifikation innerhalb 10 Sekunden vollkommen geschmolzen war, ungefähr 430° betrug. Hierbei muß bemerkt werden, daß, wie in diesem Laboratorium schon früher festgestellt wurde, die Anwendung der Kapillarmethode in der Tat die unäre Schmelztemperatur eines Stoffes liefern kann, wenn dieser Stoff sich schnell in inneres Gleichgewicht setzt. Stellt sich aber das innere Gleichgewicht in der festen Phase weniger schnell ein, so findet man auf diese Weise den Endschmelzpunkt einer Mischkristallphase, die mehr oder weniger stark vom inneren Gleichgewichtszustand abweicht, und dadurch auch von dem unären Schmelzpunkt verschieden ist. Wenn man das bedenkt, dann ist es deutlich, daß die gefundene Schmelztemperatur von $\pm 430°$ sehr ungenau würde sein können. Wie wir sehen werden, ist es aber nicht so schlimm, und das kommt wahrscheinlich dadurch, daß die flüchtige Modifikation sich nicht sehr stark stören läßt[1]).

3. Wiesen diese orientierenden Versuche darauf hin, daß die Tripelpunktstemperatur also ungefähr bei 430° liegt, so setzten die fortgesetzten Untersuchungen uns in die Lage, diese Temperatur etwas genauer festzustellen.

Ihr Ziel war, die Dampfdrucke der geschmolzenen flüchtigen Modifikation zu bestimmen. Es war von vornherein klar, daß dieses eine experimentell äußerst schwierige Aufgabe war. Es war aber sehr der Mühe wert, eine Methode zu ersinnen, nach welcher man den Dampfdruck einer Flüssigkeit während ihrer sehr kurzen Lebensdauer von weniger als 10 Sekunden würde bestimmen können. Weil nämlich das innere Gleichgewicht sich im allgemeinen in einer flüssigen Phase sehr rasch einstellt, würden die gefundenen Dampfdrucke nicht, oder nur wenig durch Störung verschoben sein, und nur so war Aussicht vorhanden, neben der Ermittelung anderer wichtiger Größen, durch Extrapolation der Sublimationskurve und der Dampf-

[1]) Diese Tatsache ist sehr merkwürdig, weil dieses wohl der Fall ist mit der wenig flüchtigen stabilen Modifikation. Der gewöhnliche Fall ist aber der, daß die weniger flüchtige Modifikation sich am stärksten stören läßt, wie z. B. bei P und SO_3 konstatiert wurde.

druckkurve der flüssigen Phase, die Lage des Tripelpunktes mit größerer Genauigkeit angeben zu können.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde, wie Abb. 5 zeigt, die Kapillare *K* mittels eines umgebogenen Rohres *R* an eine Quarzfeder *F* geschmolzen, die unten noch eine kurze massive aufwärtsgebogene Stange *S* enthielt. Es sei hier bemerkt, daß vor der Zusammenstellung des Apparates vorübergehend eine lange Nadel angeschmolzen wurde, um den Apparat bei verschiedenen bekannten Drucken mit der gewünschten Genauigkeit bis zu 20 Atm. zu eichen. Danach wurde dann die lange Nadel wieder abgeschnitten und die Feder — wie in Abb. 5 angegeben ist — mit dem Destillations- und Füllapparat zusammengeschmolzen. Das Ausglühen und die Füllung von fünf solchen Apparaten geschah auf die oben beschriebene Weise. Nach dem Evakuieren wurde bei *N* abgeschmolzen.

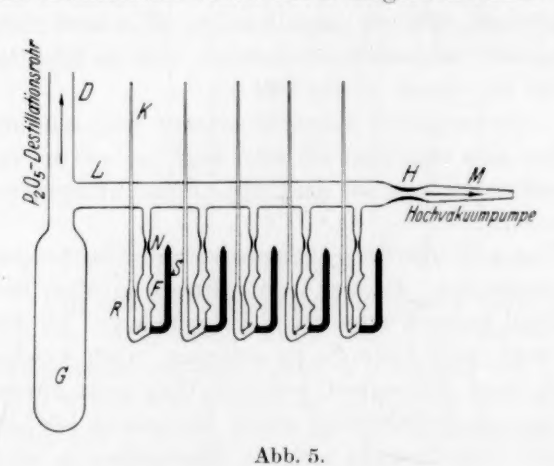


Abb. 5.

Abb. 6.

Nach der Füllung befand sich das P_2O_5 hauptsächlich in dem unteren Teil des Rohres *R* und nun wurde die Kapillare *K* durch Sublimation in einem Luftbad gefüllt. Die nächste notwendige Manipulation war das Lösen des Sublimats von der Wand der Kapillare. Dazu wurde die Kapillare erst ein paar Minuten in ein Luftbad von 240° und dann verschiedene Male hintereinander 1 Sekunde in ein Bad von $\pm 260°$ hineingetaucht. Ohne diese Fürsorge sprangen die Kapillare unbe-

dingt beim nächsten Experiment. Zuletzt wurde bei *N* eine gleich lange Nadel wie zuvor, und an die kurze Stange *S* ein langes Rohr mit Skala *SK* angeschmolzen, wie Abb. 6 zeigt.

Das Experiment wurde danach in folgender Weise ausgeführt. Es wurde ein großes $KNO_3 - NaNO_2$-Bad von Pyrex-Glas benutzt, das mittels eines Asbestmantels und Deckels möglichst gut isoliert war und mit einem ringförmigen Gasbrenner erhitzt wurde, wobei ein Kupferblechrührer, ein elektrischer Gasregulator besonderer Konstruktion, und ein Kontaktthermometer für eine gute Konstanz der Temperatur sorgten. Der Asbestmantel besaß an der Vorder- und Hinterseite eine Öffnung, so daß man bei guter Beleuchtung genau beobachten konnte, was in dem Bad stattfand. Die erste Manipulation war nun das Einführen des Apparates, wozu in dem Deckel ein paar Öffnungen gemacht worden waren, die danach wieder möglichst gut geschlossen wurden. Der Apparat wurde anfangs nur soweit in das Bad hineingeführt, daß die Glasfeder eben untergetaucht war. Dieses wurde absichtlich so gemacht, um sicher zu sein, daß die Feder *F* und das Rohr *R* schon die Temperatur des Bades angenommen hatten, bevor die zweite Manipulation ausgeführt wurde, die darin bestand, daß der Apparat plötzlich so weit in das Bad hineingeführt wurde, daß jetzt auch die Kapillare ganz in dem Bad hineingetaucht war. Die flüchtige Modifikation des P_2O_5, die sich in der Kapillare befand, wurde auf diese Weise plötzlich auf die Temperatur des Bades erhitzt und die Feder ergab einen Ausschlag, der auf der Skala mittels eines Fernrohres genau abgelesen wurde. Der Ausschlag der Nadel erreicht einen *Maximumwert* und nimmt dann durch die Umsetzung der metastabilen flüssigen in die stabile feste Modifikation ziemlich langsam wieder ab. Der Maximumwert war innerhalb 10 Sekunden erreicht. Bei diesem Experiment, das drei Beobachter erforderte, wurde natürlich nicht nur die Temperatur genau abgelesen, sondern auch gut zugesehen, ob der Inhalt der Kapillare nach dem Eintauchen vollkommen schmolz.

Eine Besonderheit, auf die hier noch hingewiesen werden muß, ist folgendes: Um zu verhüten, daß während der Vorerhitzung der Feder und des Rohres *R*, das P_2O_5 in der aus dem Bade herausragenden Kapillare sich durch Erwärmung in die stabile Modifikation umwandelte, wurde die Kapillare während dieser Vorerhitzung mittels eines starken kalten Luftstroms gekühlt, der unmittelbar vor der zweiten Manipulation, dem Untertauchen der ganzen Kapillare, unterbrochen wurde.

Auch wenn die nötigen Vorsichtsmaßregeln aufs sorgfältigste getroffen waren, verunglückten die meisten Apparate bei diesem Untertauchen durch das Springen der Quarzfeder oder der Kapillare, so daß nur ein kleiner Bruchteil das Experiment überstand.

Die Apparate, die nicht zerbrachen, gaben zu etwa 70% brauchbare Resultate, weil bei den anderen eine zu rasche Umwandlung der Flüssigkeit in die stabile Modifikation stattfand. Es konnten natürlich nur diejenigen Resultate verwertet werden, bei denen man deutlich konstatiert hatte, daß der Inhalt der Kapillare einige Sekunden vollständig geschmolzen gewesen war.

4. Die Resultate, die auf diese Weise aus einer großen Anzahl Versuche mit verschiedenen Präparaten erhalten wurden, sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle 1. Dampfdruckbestimmungen der metastabilen flüssigen Phase L_1, durch Schmelzen der flüchtigen metastabilen Modifikation S_1 entstanden[1]).

Nr.	$t°$	$T°$	$\frac{10^6}{T}$	p (cm Hg)	$\log p$
1	452	725	1380	617	2·791
2	456	729	1372	661	2·820
3	456	729	1372	662	2·821
4	458	731	1368	676	2·830
5	470	743	1346	845	2·927
6	470	743	1346	809	2·908
7	471	744	1344	838	2·923
8	485	758	1320	985	2·994
9	488	761	1314	1044	3·019

Für die Sublimationslinie der flüchtigen metastabilen Modifikation S_1 erhielten wir schon früher die folgenden Resultate[2]) (Tabelle 2).

Wenn wir diese Resultate zusammen mit denjenigen darstellen, die wir bei dem Studium der stabilen festen und flüssigen Phase erhielten — die wir jetzt die flüssige Phase L_2 nennen müssen — so bekommen wir die Abb. 7.

[1]) Was die Genauigkeit dieser Resultate anbelangt, kann bemerkt werden, daß, obwohl sich herausstellte, daß der mögliche Ablesefehler in dem Druck bei den höheren Temperaturen maximal 6% betragen konnte, die Punkte in der $\log p$, $1/T$-Darstellung bei den niedrigeren Temperaturen eine gerade Linie bilden. Der Fehler in der Temperaturablesung betrug weniger als 0·2%. [2]) Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) **337**. Die von Fräulein J. M. A. Hoeflake und F. E. C. Scheffer erhaltenen Ergebnisse weichen nur wenig ab.

Tabelle 2.

Die Sublimationslinie der flüchtigen metastabilen festen Modifikation.

Nr.	t°	T°	$\frac{10^6}{T}$	p (cm Hg)	$\log p$
1	320	593	1687	25·2	1·4014
2	338	611	1637	44·6	1·6493
3	356	629	1590	76·2	1·8819
4	369	642	1558	103·0	2·0128
5	379·5	652·5	1533	133·9	2·1268
6	390·5	663·5	1507	179·5	2·2541
7	399	672	1488	218·8	2·3400

Abb. 7.

Diese $\log p$, $1/T$-Darstellung zeigt erstens, daß die Punkte für die metastabile flüssige Phase L_1 speziell bei den niedrigeren Temperaturen gut eine Gerade bilden, woraus folgt, daß die Flüssigkeit wohl in innerem Gleichgewicht stand, und die feste Phase, aus der sie sich gebildet hat, eine Modifikation war. Weiter folgt aus dieser Darstellung eine sehr überraschende und noch niemals gefundene Lage der Dampfdruckkurven, *DE* für die metastabile feste und *EF* für die metastabile flüssige Phase, im Verhältnis zu den Dampfdruckkurven *AB* für die stabile feste und *BC* für die stabile flüssige Phase.

Die Extrapolation der Dampfdruckkurven für $S_1 + G$ und $S_1 + L_1$ lieferte einen Schnittpunkt E bei $\log p = 2{\cdot}570$ und $10^6/T = 1436$, oder bei $p = 380$ cm Hg (5 Atm.) und $t^\circ = 423^\circ$, welcher Punkt also ungefähr die unäre Tripelpunktslage der metastabilen, flüchtigen Modifikation angibt. Bei den orientierenden Versuchen wurde also eine etwas zu hohe Temperatur gefunden, was zu erwarten war. Wie oben schon bemerkt, zeigt Abb. 7 auch die Lage der Dampfdruckkurven der stabilen Modifikation mit dem stabilen unären Tripelpunkt bei $\log p = 1{\cdot}740$ und $10^6/T = 1172$ oder bei $p = 55{\cdot}5$ cm Hg und $T = 580^\circ$ C.

Es ist hier zum ersten Male der Fall entdeckt, daß ein sogenannter einfacher Stoff zwei feste Phasen und *zwei flüssige Phasen* gibt, die stark in ihrer Flüchtigkeit voneinander verschieden sind. Bevor wir weiter auf dieses interessante Resultat eingehen, wollen wir aus unseren Ergebnissen die Werte einiger wichtiger thermodynamischer Größen ableiten.

Fangen wir mit der flüchtigen metastabilen festen Modifikation S_1 an, so läßt sich bei Anwendung der aus der Gibbsschen Gleichung $dp/dT = d\eta/dv$ folgende Beziehung

$$\frac{\log p_2 - \log p_1}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{Q_{S_1G}}{4{\cdot}57}$$

mittels der $\log p$, $1/T$-Linie sofort der Wert von Q_{S_1G} berechnen. Man findet dann

$$\frac{2{\cdot}390 - 1{\cdot}525}{0{\cdot}001663 - 0{\cdot}001476} = \frac{865}{0{\cdot}187} = \frac{Q_{S_1G}}{4{\cdot}57}$$

oder $Q_{S_1G} = \mathbf{21{\cdot}1}$ kcal[1]).

Weil der Dampfdruck, bei 630° K, 1 Atm. beträgt, erhalten wir weiter für die Sublimationsentropie $\frac{Q_{S_1G}}{T_{p=1}} = \frac{21{\cdot}1 \cdot 10^3}{630} = \mathbf{33{\cdot}5}$ Entropieeinheiten[2]), was einen sehr hohen Wert darstellt und mit der Komplexität zusammenhängt.

Wenden wir uns jetzt zu der Dampfdrucklinie der flüchtigen metastabilen Flüssigkeit L_1, so läßt sich aus dieser Linie, die so gezogen ist, daß sie sich am besten bei den niedrigeren Punkten anschließt, ableiten:

$$\frac{3{\cdot}125 - 2{\cdot}585}{0{\cdot}001432 - 0{\cdot}001295} = \frac{540}{0{\cdot}137} = \frac{Q_{L_1G}}{4{\cdot}57} \quad \text{oder} \quad Q_{L_1G} = \mathbf{17{\cdot}5}\ \text{kcal},$$

so daß $Q_{S_1L_1} = \mathbf{3{\cdot}6}$ kcal[3]).

[1]) Aus den Messungen von Hoeflake und Scheffer berechnen wir **21·9** kcal. [2]) Aus den Messungen von Hoeflake und Scheffer folgt **34·7** Entropieeinheiten. [3]) Es sei noch bemerkt, daß hier das Gesetz von Boyle-Gay Lussac angewandt worden ist, was das Resultat natürlich etwas beeinflußt.

Wenn wir jetzt dieselben Berechnungen für die feste Phase S_2 und die flüssige Phase L_2 der stabilen Modifikation ausführen, so erhalten wir für die feste Phase S_2 folgendes:

$$10^6 \frac{1{\cdot}690 - 0{\cdot}700}{1313 - 1179} = \frac{Q_{S_2G}}{4{\cdot}57} \quad \text{oder} \quad Q_{S_2G} = \mathbf{33{\cdot}8}\ \text{kcal.}$$

Bei Extrapolation der Sublimationslinie für $S_2 + G$ findet man, daß der Sublimationspunkt bei dem Druck von 1 Atm. bei $10^6/T = 1145$ oder $T = 873°$ K liegen würde, wenn nicht schon bei $T = 853°$ K Schmelzung eingetreten wäre.

Hieraus folgt für die Sublimationsentropie der Wert:

$$\frac{Q_{S_2G}}{T_{p=1}} = \frac{33{\cdot}8 \cdot 10^3}{873} = \mathbf{38{\cdot}7}\ \text{Entropieeinheiten.}$$

Dieser hohe Wert weist in starkem Maße auf Komplexität hin. Jetzt verbleibt noch die Verwertung der Resultate für die Dampfdruckmessung der stabilen Flüssigkeit L_2.

Aus zwei weit auseinander liegenden Punkten erhalten wir

$$\frac{2{\cdot}450 - 1{\cdot}050}{0{\cdot}001340 - 0{\cdot}001000} = \frac{1400}{0{\cdot}340} = \frac{Q_{L_2G}}{4{\cdot}57} \quad \text{oder} \quad Q_{L_2G} = \mathbf{18{\cdot}8}\ \text{kcal,}$$

so daß $Q_{S_2L_2} = \mathbf{15{\cdot}0}$ kcal.

Die molekulare Verdampfungswärme der stabilen flüssigen Phase ist also **1·3** kcal größer als die der metastabilen Flüssigkeit.

Es muß hierbei bemerkt werden, daß weil aus unseren Dampfdichtebestimmungen folgte, daß der Dampf praktisch aus Molekülen P_4O_{10} besteht[1]), die hier berechneten Wärmegrößen sich auf 1 g-Mol. P_4O_{10} beziehen.

5. Wenn wir die Resultate, die bei den Dampfdruckbestimmungen erhalten sind, jetzt auch in einer P, T-Abbildung graphisch darstellen, so bekommen wir die Abb. 8, die in Übereinstimmung mit Abb. 7 zwei Gruppen von Dampfdrucklinien enthält, die scheinbar nicht miteinander zusammenhängen, obwohl es sich hier doch selbstverständlich um ein und dasselbe System handelt. Die klassischen Anschauungen über die heterogenen Gleichgewichte sind nicht imstande, diese experimentelle Tatsache zu erklären, woraus man wiederum sieht, wie ungenügend diese Anschauungen sind.

Unwillkürlich denkt man hier an das System Cyan[2]), das ebenso wie P_2O_5 Monotropie zeigt und worin — wie aus Abb. 9 erhellt — ebenfalls zwei scheinbar vollkommen getrennte Gruppen von Dampf-

[1]) Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 337. [2]) Die Theorie der Allotropie, 1921. S. 328. The Theory of Allotropy, 1922. S. 261.

drucklinien auftreten, eine Tatsache, die ebensowenig mittels der klassischen Anschauungen erklärt werden konnte. In diesem Fall lag die eigentümliche Schwierigkeit darin, daß der kritische Punkt des Cyans unterhalb der Tripelpunktstemperatur des Paracyans auftritt, wodurch die *P*, *T*-Abbildung des Paracyans nicht mit der

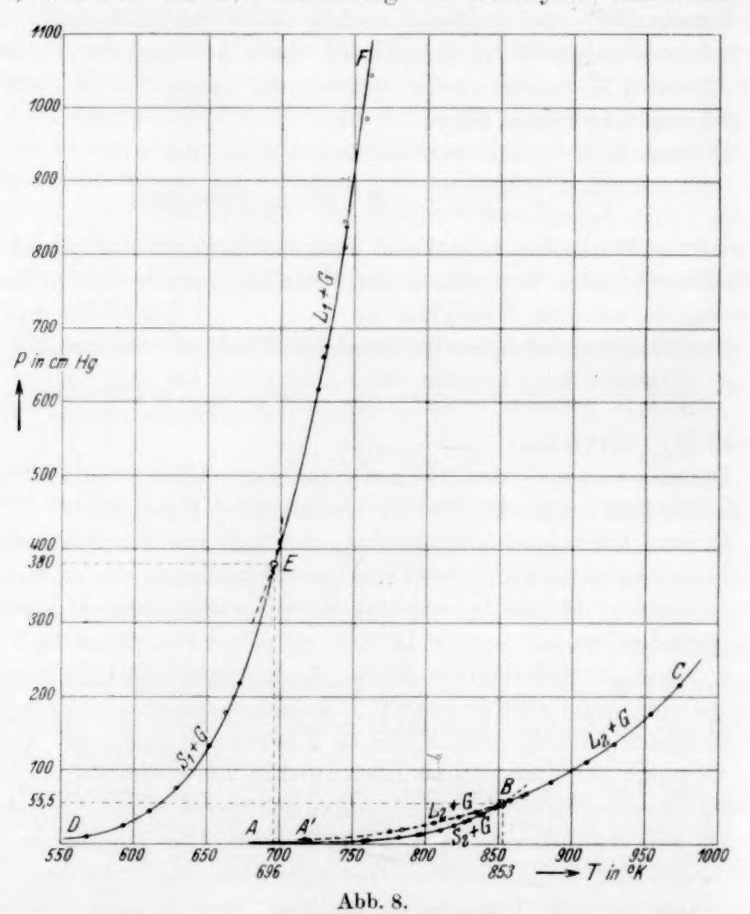


Abb. 8.

P, *T*-Abbildung des Cyans in Kontakt zu bringen war. Wir bringen hier in Erinnerung, daß die Theorie der Komplexität die Lösung brachte, indem gezeigt wurde, daß das Verhalten des Stoffes Cyan darauf hinweist, daß es einem Pseudosystem vom Typus Äther—Anthrachinon angehört. Die *P*, *T*-Projektion dieses Pseudosystems ist in Abb. 10 angegeben. Der Zusammenhang zwischen den Dampf-

drucklinien des Cyans und des Paracyans folgt nun aus dieser Abbildung, wenn man die Lage der *P, T*-Projektion des unären Systems hineinzeichnet, wie das in Abb. 11 gemacht worden ist[1]).

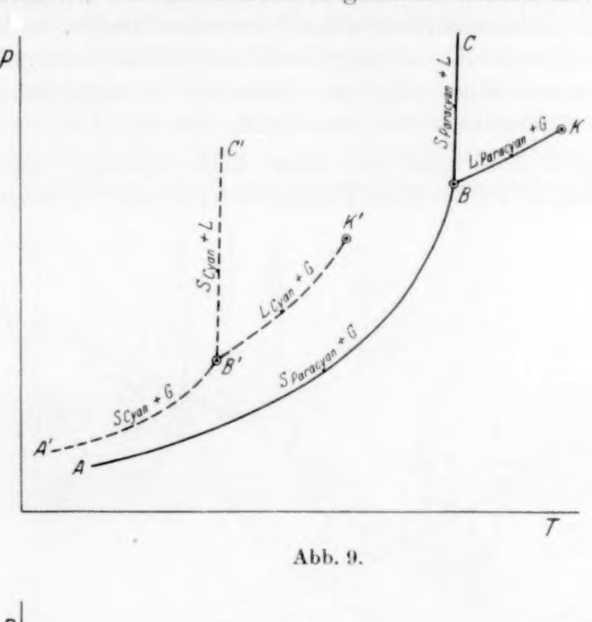


Abb. 9.

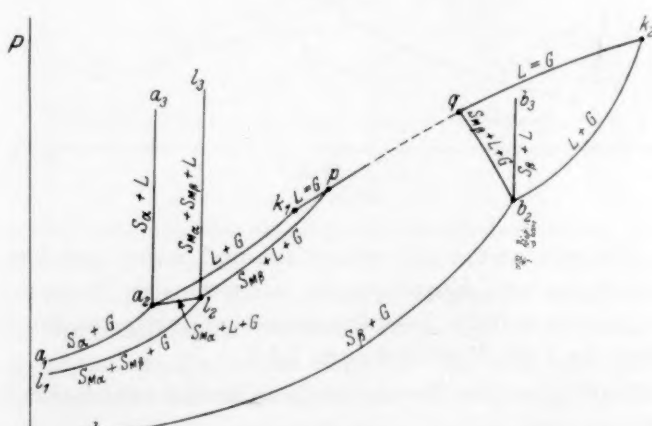


Abb. 10.

[1]) Die Theorie der Allotropie, 1921. S. 333. Die Linien $B\ K_1$ und $K_2 K_3$ sind zwei Teile einer durch die kritische Erscheinung unterbrochene Dampfdrucklinie.

Bei dem System P_2O_5 liegt das Problem anders. Die Ursache des Umstandes, daß die hier gefundenen zwei Gruppen von Dampfdrucklinien der metastabilen und der stabilen Modifikation scheinbar nicht miteinander in Zusammenhang gebracht werden können, liegt hierin, daß der Tripelpunkt der metastabilen Modifikation zwar bei einer niedrigeren Temperatur, aber bei einem viel höheren Druck auftritt, als der Tripelpunkt der stabilen Modifikation.

Man würde denn auch aus dieser Lage schließen, daß, wenn die Dampfdrucklinien der zwei Flüssigkeiten L_1 und L_2 einander bei

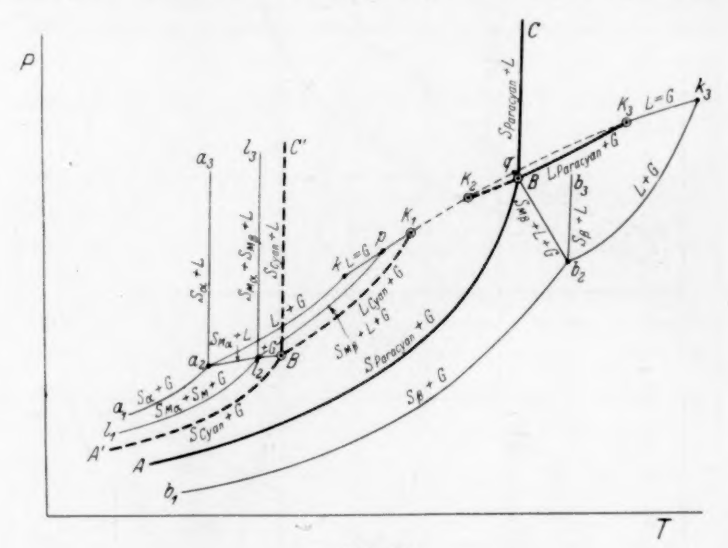


Abb. 11.

höheren Temperaturen nicht schneiden, und wenn also hier nicht die Erscheinung der Enantiotropie, sondern der Monotropie im flüssigen Zustand auftritt, jeder Zusammenhang zwischen den Dampfdrucklinien der zwei Modifikationen fehlt.

Es ist wiederum die Theorie der Komplexität, welche die Lösung des Problems gibt.

Aus der Tatsache, daß die zwei festen Modifikationen des P_2O_5 sich stören lassen, folgt die Komplexität dieses Stoffes, und daraus läßt sich wieder schließen, daß die verschiedenen Phasen von P_2O_5 einem Pseudosystem angehören. Weiter folgt aus dem Auftreten von zwei flüssigen Phasen im unären System, daß in diesem Pseudo-

system die Erscheinung der Entmischung in dem flüssigen Zustand auftreten muß.

In Abb. 12 ist mit schwachen Linien die P, T-Projektion der P, T, x-Raumdarstellung des Pseudosystems gegeben, das die Erscheinung von beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande zeigt. Diese beschränkte Mischbarkeit veranlaßt das Auftreten einer Dreiphasenlinie für $L_1 + L_2 + G$. Wenn diese Linie die Dreiphasenlinie für die Koexistenz der festen Phase S_2 mit Flüssigkeit und Dampf schneidet, so wird diese letzte Dreiphasenlinie an derselben Stelle gebrochen und

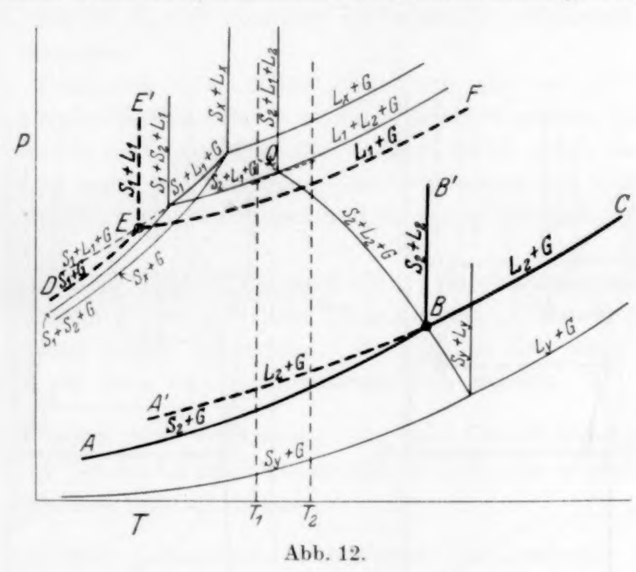


Abb. 12.

es bilden sich zwei einander schneidende Dreiphasenkurven, wovon die eine sich auf die Koexistenz $S_2 + L_1 + G$, und die andere auf die Koexistenz $S_2 + L_2 + G$ bezieht. Der Schnittpunkt Q ist ein Quadrupelpunkt, wo vier Dreiphasenlinien einander schneiden. Drei dieser Linien sind hier schon erwähnt; die vierte ist die sehr steil verlaufende Dreiphasenlinie für die Koexistenz von $S_2 + L_1 + L_2$. Das Wesentlichste ist nun, daß im unären System, das im Pseudosystem liegt und mit fetten Buchstaben und Linien angegeben ist, zwei Dampfdruckkurven auftreten, eine stabile für $\boldsymbol{L_2 + G}$ und eine metastabile für $\boldsymbol{L_1 + G}$. Die erste, die stabile, schneidet die Dreiphasenlinie $S_2 + L_2 + G$ des Pseudosystems in B und die zweite, die metastabile, schneidet die metastabile Verlängerung der Dreiphasenlinie $S_1 + L_1 + G$ des Pseudo-

systems in E. Beide Punkte B und E sind also Tripelpunkte im unären System. Im unären stabilen Tripelpunkt B schneiden einander die stabile Zweiphasenkurve des unären Systems $\boldsymbol{S_2+G}$, $\boldsymbol{L_2+G}$ und $\boldsymbol{S_2+L_2}$, während sich im metastabilen Tripelpunkt die metastabilen Zweiphasenkurven $\boldsymbol{S_1+G}$, $\boldsymbol{L_1+G}$ und $\boldsymbol{S_1+L_1}$ schneiden. Der metastabile Tripelpunkt E liegt, in bezug auf den stabilen Tripelpunkt B, bei einer niedrigeren Temperatur, aber bei viel höherem Druck. Es muß hier noch darauf hingewiesen werden, daß für das pseudobinäre System der meist vorkommende Fall angenommen ist, nämlich, daß

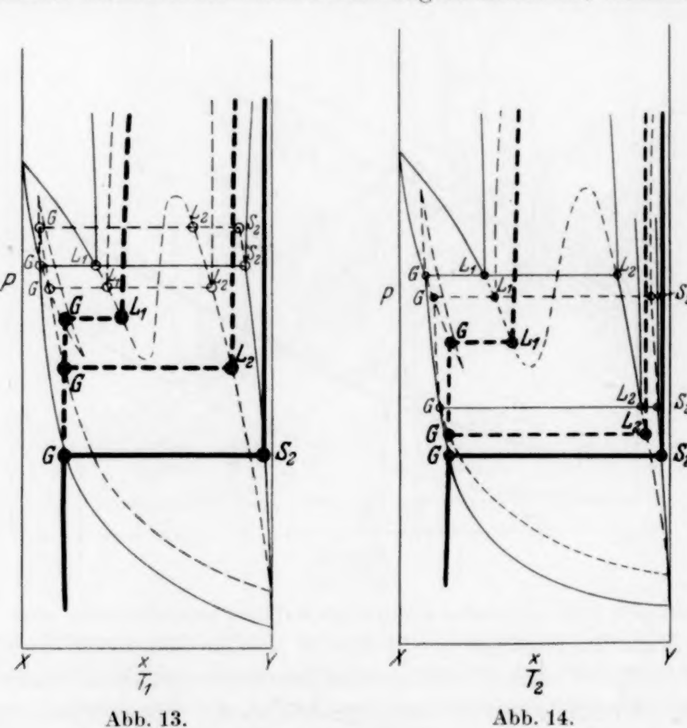


Abb. 13. Abb. 14.

die Dampfphase des Dreiphasengleichgewichtes $L_1 + L_2 + G$ nicht zwischen den zwei flüssigen Phasen, sondern einseitig liegt. Um diese Abb. 12 gut zu verstehen wird es nötig sein, die Abhandlung über Allotropie bei Flüssigkeiten[1]) zu Rate zu ziehen. Die zwei P, x-Durchschnitte Abb. 13 und 14 die sich auf eine Temperatur etwas unterhalb bzw. etwas oberhalb des Quadrupelpunktes beziehen, sind

[1]) Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 287.

hier noch zugefügt, um die Lage des mit fetten Linien angegebenen unären Systems im Pseudosystem gut zu verstehen.

Wir sehen aus Abb. 12, daß der Zusammenhang zwischen den zwei obengenannten Gruppen von Dampfdrucklinien, der scheinbar vollkommen fehlte, aber selbstverständlich doch bestehen mußte, durch die Lage des unären Systems im Pseudosystem deutlich zutage tritt, ebenso wie das bei dem System Cyan der Fall war.

Die zwei Gruppen von unären Dampfdruckkurven liegen hier weit auseinander, weshalb es ausgeschlossen ist, daß die Linien für $\boldsymbol{L_2 + G}$ und für $\boldsymbol{L_1 + G}$ einander im Gebiet der möglichen Beobachtungen schneiden.

Die Frage, ob eine solche Schneidung, die auf der Linie für $L_1 + L_2 + G$ des Pseudosystems würde stattfinden müssen, bei höheren Temperaturen und Drucken auftritt, kann leider wegen der mit der Temperatur rasch zunehmenden Geschwindigkeit der Umwandlung in die stabile feste Modifikation nicht experimentell beantwortet werden.

Die nächste Abhandlung wird die P, T, x-Raumdarstellung enthalten. Weiter werden wir dann die berechneten thermodynamischen Größen noch näher betrachten. Zu gleicher Zeit wird dann die Differenz mit dem Fall Helium besprochen werden.

Wir wollen nicht unterlassen, hier dem Glasbläsermeister Herrn J. Gunter für die tüchtige unermüdliche Hilfe, die er uns bei dieser Arbeit erwiesen hat, zu danken.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität. 17. Januar 1940.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.